tkin
sche
ie.

Chem. 228 iob

Menschutkin

ANALYTISCHE CHEMIE

FÜR DEN

GEBRAUCH IM LABORATORIUM

UND

FÜR DAS SELBSTSTUDIUM

VON

N. MENSCHUTKIN

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU ST. PETERSBURG.

DEUTSCHE AUSGABE

UNTER MITWIRKUNG DES VERFASSERS ÜBERSETZT

VON

DR. O. BACH.

ZWEITE VERBESSERTE AUFLAGE.

LEIPZIG

VERLAG VON QUANDT & HÄNDEL.

1886.

G. n. 1184

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Aus der Vorrede

zur ersten Auflage.*)

Beim Studium der Chemie nimmt die analytische Chemie einen ganz bestimmten Platz ein. Im Cursus der anorganischen Chemie, gewöhnlich dem ersten beim Studium dieser Wissenschaft, macht sich der Studirende mit dem Wesen der chemischen Erscheinungen, mit den Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen, sowie mit den Regelmässigkeiten und den Gesetzen, die ihre Wechselwirkungen leiten, bekannt. Zur näheren und selbständigen Bekanntmachung mit dieser Wissenschaft ist für den Studirenden das Wissen der Thatsachen allein nicht hinreichend. Er muss das Verständniss erlangen, dieselben zu verwerthen und muss sich der Methoden und Mittel, die in der Wissenschaft zur Lösung von Fragen angewendet werden, sowie des chemischen Denkens bemächtigen. Die analytische Chemie bemüht sich nun, den Studirenden mit dieser Seite des Studiums der Chemie durch eine allseitige Betrachtung der wissenschaftlich und praktisch wichtigen Frage der Aufsuchung und quantitativen Bestimmung der Elemente in ihren Verbindungen bekannt zu machen. Hierdurch wird der Platz, den die analytische Chemie beim Studium der Chemie einnehmen muss, und bis zu gewissem Grade auch der Character, welchen wir dem Studium derselben geben müssen, bestimmt.

*) Der hier vorliegenden 2. Auflage der deutschen Uebersetzung ist die 5. Auflage des Originalwerkes zu Grunde gelegt. O. B.

Den praktischen Arbeiten beim Studium der analytischen Chemie muss der Character einer wissenschaftlichen Untersuchung zugelegt werden. Wenn sich der Chemiker z. B. zur Aufgabe stellt, die Richtigkeit einer gewissen Induction zu beweisen, so stellt er den Versuch derart an, dass er durch Analogien auf die Stellung der Bedingungen derselben geleitet wird. Denselben Character muss auch das Studium der analytischen Chemie haben. Fortwährend werden Aufgaben gestellt und durch Versuche gelöst; die Aufgaben sind hier einfach und die Methoden zur Auflösung derselben streng bestimmt. Hieraus aber ergibt sich die grosse pädagogische Wichtigkeit des Studiums der analytischen Chemie.

Diese Ansichten (vergl. auch die §§ 2, 4 und 5 der Einleitung) beim Studium der analytischen Chemie zu verwirklichen, war, da von den existirenden mir bekannten Leitfäden keiner dem gestellten Ziele annähernd entspricht, der Grund, welcher mich zur Herausgabe des vorliegenden Handbuches veranlasste.

Bei der Bearbeitung des Handbuches ist die gewöhnliche Methode der Eintheilung der Elemente in Metalle und Metalloïde (Basen und Säuren) nach den Eigenschaften der Schwefelverbindungen und den Bedingungen ihrer Bildung, beibehalten worden. Beim Studiren der Metalle (es ist nothwendig, mit ihnen anzufangen) geht man von den einfachsten Fragen zu den mehr und mehr complicirteren über. Die Lösung der gestellten Fragen wird von dem Studirenden selbst bewerkstelligt durch das Studium der Eigenschaften der diesem Zwecke dienenden Verbindungen der Elemente. Die Kenntniss der Eigenschaften der Verbindungen ergibt, als Schlussfolgerung, die Bedingungen einzelner bei der Analyse angewendeten Reactionen. Vermittelst des Combinirens der Reactionen einzelner Elemente, gelangt der Studirende zur Aufstellung des Ganges der Analyse bei den einzelnen Metallgruppen; das Combiniren der allgemeinen Reactionen ganzer Gruppen führt den Studirenden zur Lösung aller bei der Aufsuchung der Metalle begegnenden Aufgaben, zum systematischen Gange der

qualitativen Analyse. Das Studium der Aufsuchung der Säuren befolgt entgegengesetzte Richtung: der Studirende begegnet dabei dem complicirtesten Falle und erlangt die Kenntniss wie man ihn vereinfachen und schliesslich lösen kann.

Das Studium der Eigenschaften der Elemente, sowie ihrer Verbindungen, und die regelrechte Anwendung derselben erscheinen deshalb bei dem Studium der analytischen Chemie als am wichtigsten — auf sie ist die Beantwortung aller vorliegenden Fragen gegründet. Gemäss dem Character der Fragen muss das Studium der Eigenschaften der Verbindungen, welche zu deren Lösung angewendet werden, sowohl für jedes Element im Einzelnen als auch im Vergleiche mit den Eigenschaften derselben Verbindungen der anderen Elemente einer Gruppe geleitet werden. Im Buche werden erstere specielle, letztere allgemeine Reactionen genannt. Das Erlernen der allgemeinen Reactionen geht dem der speciellen Reactionen voran; denn ausser dem Combiniren der Reactionen werden hier die praktischen Methoden, die bei vielen Metallen einer gegebenen Gruppe angewendet werden und ebenso die Eigenschaften der gleichnamigen Verbindungen derselben, welche bei der Analyse angewendet werden, erlernt. — Dieses Studium muss dem der einzelnen Reactionen vorangestellt werden. Bei den speciellen Reactionen sind absichtlich einige qualitative, deren Studium überflüssig ist, weggelassen. Dasselbe gilt von den seltenen Metallen, welche von der allgemeinen Darlegung ausgeschlossen worden sind. Da dieselben noch nicht genügend studirt sind, hat die Beschäftigung mit ihnen keine pädagogische Wichtigkeit; sie sind anhangsweise bei den entsprechenden Gruppen der Metalle eingeschaltet.

Bis jetzt wurde ausschliesslich von der qualitativen Analyse gesprochen — ich lege dem Erlernen derselben für den Anfänger am meisten Wichtigkeit bei, weil bei ihrem Studium nicht nur die praktischen Methoden erlernt werden, sondern weil der Studirende dabei die Aufstellung der Fragen und deren Beantwortung durchdenken muss. Die quantitative Analyse, auf dieselben Betrachtungen wie die qualitative Analyse

basirt, gewöhnt die Hand an präcise Arbeit. Die Methoden der qualitativen Bestimmung und Trennung sind in gesonderter Abtheilung bei jeder Gruppe oder Unterabtheilung der Elemente erklärt. Sie sind deshalb mit dort aufgezählt, weil die Reactionen in der Mehrzahl der Fälle dieselben sind, welche bei der qualitativen Analyse erlernt werden, und weil es für den Anfänger von Nutzen ist, sie bei der Hand zu haben und die Bedingungen der grössten Genauigkeit derselben zu kennen. Um sich in der That mit den Methoden bei quantitativen Analysen bekannt zu machen, sind deren in der 4., 5. und 6. Abtheilung unter der Bezeichnung: „Beispiele der quantitativen Analyse“ zusammengestellt.

Ich kann nicht umhin, mich schliesslich zu denen zu wenden, welche dieses Buch beim Studium der analytischen Chemie gebrauchen. Aus dem im Vorhergehenden Gesagten ergibt sich, dass die praktischen Beschäftigungen in der analytischen Chemie, wenn dieselben wirklich pädagogische Bedeutung erlangen sollen, ein hinreichend selbständiges Verhältniss des Studirenden zum studirten Gegenstande voraussetzen; hierzu ist aber eine gute Vorbereitung aus der anorganischen Chemie, nicht nach der Zahl der bekannten einzelnen Facta, sondern nach wohlbewusstem Verständniss der wichtigsten derselben nothwendig.

St. Petersburg.

N. Menschutkin.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung . 1

Zweck der analytischen Chemie, S. 1. — Qualitative Analyse 1. — Die quantitative Analyse 5. — System der Darlegung 12. — Plan der praktischen Arbeiten 13

1. Theil. Die Metalle 17

Erste Gruppe der Metalle: Kalium, Natrium, Ammonium (Cäsium, Rubidium, Lithium) 18

Allgemeine Reactionen 21

Specielle Reactionen 29

Kalium 29. — Natrium 30. — Uebersicht der Derivate des Ammoniums 32. — Reactionen der Ammoniumsalze 32. — Abscheidungen und Reactionen des Ammoniaks 33

Systematischer Gang der qualitativen Analyse der Metalle der ersten Gruppe . 35

Quantitative Bestimmungen und Trennungen 38

Anhang. 1. Rubidium, Cäsium, Lithium 44. — 2. Analyse der Verbindungen der Alkalimetalle, welche in der Natur vorkommen 46. — 3. Anwendung der Alkalimetalle bei der Analyse . 46

Zweite Gruppe der Metalle: Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum . 47

Erste Untergruppe der zweiten Metallgruppe; Baryum, Strontium, Calcium . 49

Allgemeine Reactionen 50

Specielle Reactionen 55

Baryum 55. — Strontium 57. — Calcium 58

Systematischer Gang der Analyse der Metalle der ersten Untergruppe der zweiten Gruppe 59

Zweite Untergruppe der zweiten Metallgruppe: Magnesium . . . 64

Systematischer Gang der Analyse der zweiten Gruppe der Metalle 67

Quantitative Bestimmung und Trennung des Magnesiums 69

Anhang zur zweiten Gruppe der Metalle 72

1. Analyse der natürlichen Verbindungen der Metalle der zweiten Gruppe 72. — 2. Anwendung der Verbindungen der Metalle der zweiten Gruppe bei der Analyse 72

Dritte Gruppe der Metalle: Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt (Beryllium, Yttrium, Cer, Didym, Lanthan, Zirkon, Thor, Titan, Tantal, Niob, Uran, Indium, Thallium) . . 73

Seite

Erste Untergruppe der dritten Metallgruppe: Aluminium, Chrom, Eisen (Oxydverbindungen) 76
Allgemeine Reactionen 78
Specielle Reactionen 84
Aluminium 84. — Chrom 86. — Eisen 112
Systematischer Gang der Analyse der Metalle der ersten Untergruppe der dritten Gruppe 94
Quantitative Bestimmung und Trennung 96

Zweite Untergruppe der dritten Metallgruppe: Eisen (Oxydulverbindungen), Mangan, Zink 102
Allgemeine Reactionen 102
Specielle Reactionen 105
Eisen 105. — Mangan 108. — Zink 111
Systematischer Gang der Analyse der Metalle der zweiten Untergruppe der dritten Gruppe 113
Quantitative Bestimmung und Trennung 114

Dritte Untergruppe der dritten Metallgruppe: Nickel, Kobalt . . 120
Allgemeine Reactionen 121
Specielle Reactionen 127
Nickel 127. — Kobalt 128
Systematischer Gang der Analyse der Metalle der dritten Untergruppe der dritten Metallgruppe 130
Quantitative Bestimmung und Trennung 131

Anhang zur dritten Gruppe der Metalle 134
1. Analyse der natürlichen Verbindungen der Metalle der III. Gruppe 134. — 2. Die Salze der Phosphorsäure, Oxalsäunre und anderer Säuren, welche zusammen mit den Metallen der dritten Gruppe im Niederschlage von Schwefelammonium enthalten sein können 135. — 3. Beryllium, Yttrium (Erbium), Zirkonium, Thorium, Cer (Didim, Lanthan), Titan, Niob, Tantal, Indium, Uran, Thallium . . 145

Vierte Gruppe der Metalle: Silber, Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Blei, Wismuth (Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium) . 158
Allgemeine Reactionen 158
Specielle Reactionen 165
Silber 165. — Quecksilber 167. — Kupfer 172. — Cadmium 176. — Blei 177. — Wismuth 179
Systematischer Gang der qualitativen Analyse 181
Quantitative Bestimmungen und Trennungen 182

Anhang . 193
1. Analyse von Verbindungen der Metalle der IV. Gruppe 193. — 2. Benutzung der Verbindungen der Metalle der IV. Gruppe bei der Analyse 193. — 3. Palladium, Rhodium, Ruthenium und Osmium 194

Fünfte Gruppe der Metalle: Zinn, Antimmon, Arsen, Gold, Platin (Iridium, Molybdän, Wolfram, Vanadin, Selen, Tellur) . . . 201

Erste Untergruppe der fünften Metallgruppe: Zinn, Antimon, Arsen 202
Allgemeine Reactionen 202
Specielle Reactionen 213
Zinn 213. — Antimon 218. — Arsen 222

Seite
Gang der qualitativen Analyse der ersten Untergruppe der fünften Metallgruppe 228
Quantitative Bestimmung und Trennung 231
Anhang 237
1. Analyse der natürlichen Verbindungen des Zinns, Antimons und Arsens 237. — 2. Anwendung der Verbindungen der Metalle dieser Untergruppe bei der Analyse 237. — 3. Der Apparat von Marsh 238. — 4. Vanadin, Molybdän, Wolfram, Selen und Tellur 239
Zweite Untergruppe der fünften Metallgruppe: Gold, Platin (Iridium) 244
Specielle Reactionen 245
Gold 245. — Platin 246
Systematischer Gang der qualitativen Analyse 248
Quantitative Bestimmung und Trennung 248
Anhang 250
1. Analyse der natürlichen Gold- und Platinverbindungen 250. — 2. Iridium 250
Vollständiger systematischer Gang der Analyse bei der Aufsuchung der Metalle 251
2. Theil. Metalloïde 257
Die Halogene: Chlor, Brom, Jod 258
Halogenwasserstoffsäuren (und Halogene) 258
Chlorwasserstoff (Chlormetalle) und Chlor 262
Bromwasserstoff (Brommetalle) und Brom 264
Jodwasserstoff (Jodmetalle) und Jod 265
Gang der Analyse bei der Aufsuchung von Chlor, Brom u. Jod 268
Quantitative Bestimmung und Trennung 269
Die Säuren (Sauerstoffsäuren) der Halogene 275
Unterchlorige Säure 275. — Chlorsäure 276. — Jodsäure . 277
Fluor 278
Quantitative Bestimmung und Trennung 281
Schwefel 282
Quantitative Bestimmung und Trennung 288
Stickstoff 291
Quantitative Bestimmungen 297
Phosphor 300
Quantitative Bestimmungen 302
Bor 306
Quantitative Bestimmung 308
Silicium 308
Quantitative Bestimmung der Kieselsäure 313
Anhang 316
Die qualitative Analyse der Silicate 316
Kohlenstoff 318
Quantitative Bestimmung 320
Wasserstoff, Sauerstoff 323
Quantitative Bestimmung des Wassers 324
Systemat. Gang der Analyse bei der Aufsuchung von Säuren 326
Tabelle der Löslichkeit der Salze in Wasser und Säuren 328, 329

Seite

3. Theil. *Beispiele zur qualitativen Analyse* 334

Analyse von Lösungen und von Substanzen, die in Wasser und Säuren löslich sind 334
Analyse von Substanzen, die weder in Wasser noch in Säuren löslich sind . 338
Anhang . 341
I. Das Löthrohr 341
II. Bunsen's Flammen-Reactionen 343
III. Die Spectralanalyse 348

4. Theil. *Beispiele zur quantitativen Gewichtsanalyse* 355

Auswahl der Substanz zur Analyse 355
Die Zerkleinerung 356. — Das Trocknen 356. — Das Wägen 357. — Das Abwägen 358. — Die Auflösung 359. — Das Eindampfen 360. — Das Schmelzen 361. — Die Fällung 361. Die Filtration 362. — Das Auswaschen 363. — Die Decantation . 364
Bestimmung des Gewichtes des Niederschlags 364
Ausrechnung der Analysen 367
Beispiele . 374

5. Theil. *Beispiele zur quantitativen Massanalyse* . 389

Apparate zur Messung der Flüssigkeiten und ihre Anwendung . 389
Beispiele. I. Alkalimetrie und Acidimetrie 396
II. Oxydationsmethode 402
III. Reductionsmethode Titration mit Jod und unterschwefligsaurem Natrium 406
IV. Fällungsanalysen 410

6. Theil. *Analyse der organischen Verbindungen* . 414

Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes 415
Ausführung der Analyse 426
Bestimmung des Stickstoffs 439
Bestimmung der Halogene 450
Bestimmung des Schwefels und Phosphors 453
Bestimmung der Metalle 455

Register . 460

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

ANALYTISCHE CHEMIE.

EINLEITUNG.

§ 1. **Zweck der analytischen Chemie.** Die analytische Chemie beschäftigt sich mit dem Studium der Methoden zur Bestimmung der qualitativen Bestandtheile und des quantitativen Verhältnisses in den chemischen Verbindungen, und in den aus ihnen hervorgegangenen Substanzen, sowohl natürlichen als auch künstlich dargestellten. Die Eigenschaften der Elemente und die ihrer Verbindungen, welche von der allgemeinen Chemie studirt werden, dienen in der analytischen Chemie zur Beantwortung dieser Fragen. Deshalb ist die analytische Chemie untrennbar mit der allgemeinen Chemie verbunden und bildet einen conventionell begrenzten Theil derselben. Nach der Eigenschaft der Fragen, deren Beantwortung der Zweck der analytischen Chemie ist, theilt man dieselbe in die qualitative Analyse, die auf die Eigenschaft der Natur des oder der Elemente, die die gegebene Substanz bilden, eingeht, und in die quantitative Analyse, welche die Menge derselben bestimmt.

§ 2. **Qualitative Analyse.** *Die Reactionen.* Wenn man die Elemente oder ihre Verbindungen in Wechselwirkung bringt, so ruft man, wie man sagt, eine Reaction hervor. Die Reactionen entstehen zwischen Substanzen, welche in Wasser aufgelöst sind u. s. w. oder zwischen Substanzen, die der Einwirkung hoher Temperaturen ausgesetzt sind. Die letztere Art der Reactionen nennt man die Analyse *auf trocknem Wege* zum Unterschiede von der Analyse *auf nassem Wege*, wie man bisweilen die Reactionen, welche zwischen Substanzen in Lösung hervorgebracht werden, nennt. Bei dem gewöhnlichen Gange der Analyse benutzt man sowohl diese als auch die andere Art der Reactionen. Die Reactionen, welche bei der quali-

tativen Analyse angewendet werden, müssen sich durch leicht wahrnehmbare Merkmale kennzeichnen, z. B. durch Bildung unlöslicher Verbindungen aus löslichen, d. h. durch Bildung eines Niederschlages, durch Verschwinden des Niederschlages, durch Auflösen desselben; durch Bildung von Dämpfen oder Gasen, die bisweilen gefärbt sind oder Geruch besitzen, durch Färbung der Lösung oder durch Verschwinden der Färbung u. s. w. Die Substanzen, welche diese Veränderungen, *Reactionen*, hervorrufen, werden *Reagentien* genannt. Das Reagens, welches eine der genannten, scharf in die Augen fallenden Veränderungen hervorruft, heisst *characteristisches* Reagens und die Reaction — characteristische Reaction. Ein Beispiel der characteristischen Reaction auf Jod bildet der Stärkekleister, welcher mit Jod eine dunkelblaue Farbe gibt. Die Reaction zwischen der Stärke und dem Jod ist eine characteristische Reaction. Wenn zur Hervorrufung der Reaction eine nur geringfügige Menge des Elementes oder der Verbindung gebraucht wird, heisst die Reaction *empfindliche Reaction*, und das dieselbe hervorrufende Reagens — *empfindliches* Reagens. Der Stärkekleister bildet beispielsweise ein empfindliches Reagens auf Jod, weil, um die Reaction hervorzurufen, nur eine ganz geringfügige Menge des einen oder des anderen gebraucht wird. Diese Regel ist jedoch nicht allgemein: oft bilden die characteristischen Reagentien nicht die empfindlichen, und umgekehrt sind oft die empfindlichen Reagentien nicht die characteristischen. Die allgemeine Chemie studirt die Elemente nach verschiedenen Richtungen und für jedes Element sind viele Reactionen entdeckt worden. — Die qualitative Analyse sagt uns, welche von ihnen zur Characteristik der Eigenschaft eines Elementes zu nehmen sind.

Bedingungen der Reaction. Die Wechselwirkung zwischen den chemischen Verbindungen ist von verschiedenen Factoren abhängig: die Reaction, welche in bekannter Richtung bei einer Temperatur geht, verläuft anders bei einer anderen; oft wird die Reaction durch den Einfluss eines dritten Körpers modificirt oder gar unterdrückt u. s. w. *Jede Reaction ist deshalb von gewissen Bedingungen abhängig, und für jede muss die normale Bedingung, bei der die gewählte Reaction wirklich nach der gewünschten Richtung verläuft, bekannt sein. Diese Bedingungen der Reaction werden durch die Eigenschaften der Verbindungen, sowohl der die auf einander einwirken, als auch der die bei der Reaction entstehen, bestimmt.* Es ist deshalb nothwendig, die Reactionen völlig in dem Sinne zu erlernen, dass man die Eigenschaften der Verbindungen, die in Wechselwirkung treten, und jener, welche sich als Producte der Reaction zeigen, kennt. Nur dann kann man die Bedingungen der Reaction einhalten, d. h. den Versuch richtig leiten. Ein misslungener Ver-

such weist stets auf die Unkenntniss der Eigenschaften, auf die unrichtig oder gar nicht gefolgerten Bedingungen der Reaction hin. In der Praxis sind wir gezwungen, die Reactionen unter verschiedenen Bedingungen hervorzurufen; der Analytiker muss bei der Anstellung irgend eines Versuches die gegebenen unmöglichen Bedingungen in die für die Reaction nothwendigen abzuändern wissen. Jede Reaction ist an bestimmte Bedingungen gebunden, deshalb ist bei jeder die Abhängigkeit zwischen dem Gange der Reaction und den Bedingungen, bei denen sie ausgeführt werden muss, zu sehen. Nehmen wir z. B. die Einwirkung der Weinsäure auf die Salze des Kaliums. Bei dieser Reaction muss man den für die Kaliumsalze characteristischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium erhalten. Diese Verbindung kann aber nur in neutraler Lösung entstehen, weshalb, wenn die Lösung in Folge der Gegenwart irgend einer Mineralsäure sauer war, die Bedingung zum Verlauf der Reaction nicht da ist. Man muss also vor dem Reagiren die Bedingung abändern — die Lösung muss neutral gemacht werden: es ist dies die aus den Eigenschaften der weinsauren Salze des Kaliums hervorgehende Bedingung. Alle Reactionen müssen unbedingt auf diese Weise studirt werden, damit der Studirende die Eigenschaften der Verbindungen, die man in gegenseitige Wechselwirkung treten lässt und derjenigen, die dabei entstehen, genau kennen lernt. Die Bedingungen der Reaction ergeben sich aus diesen Eigenschaften.

Controlversuche. Im Vorhergehenden haben wir auf die Nothwendigkeit der Kenntniss der Eigenschaften der Verbindungen zur Feststellung der normalen Bedingung der Reaction hingewiesen. — Diese Kenntniss ist aber auch zur Anstellung der Controlversuche nothwendig. Die Controlversuche werden angestellt, um sich zu überzeugen, dass die Reaction wirklich ganz nach der gewünschten Richtung verlief, und dass solche Verbindungen erhalten wurden, deren Bildung gefordert wurde. Bei der Analyse uns unbekannter Verbindungen ist die Controle nothwendig, da wir ohne sie nicht sicher sein können, dass bei dem Versuche alle nothwendigen Bedingungen erfüllt wurden. Der Controlversuch wird auf die Weise angestellt, dass man untersucht, ob die Verbindung, die wir erhielten, wirklich die ihr eigenthümlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, z. B. Krystallisation, bestimmtes Verhalten zu anderen Substanzen u. s. w. besitzt. Für ein geübtes Auge ist der kleinste Hinweis hinreichend, der Anfänger dagegen, dem die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Verbindung weniger bekannt sind, darf nicht, ohne den Controlversuch anzustellen, auf sich selbst vertrauen. Die Methoden des Controlversuches sind je nach den Eigenschaften der Verbindungen so mannigfaltig, dass es unmöglich ist,

allgemeines darüber zu sagen. Durch ein Beispiel wird dies klarer werden. Wie bekannt, erzeugen die Salze des Baryums, z. B. salpetersaures Baryum, bei der Einwirkung auf Schwefelsäure einen in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum; die Salze des Baryums dienen deshalb als Reagens auf Schwefelsäure. Gesetzt, wir suchten Schwefelsäure und fällen die Lösung der gegebenen Säure mit salpetersaurem Baryum. Ein weisser Niederschlag würde gebildet werden. Geradezu zu sagen, dass dieser schwefelsaures Baryum sei, ist unmöglich, weil aus einer sauren Lösung, welche keine Schwefelsäure enthält, unter gewissen Bedingungen salpetersaures Baryum ausgefällt werden kann; z. B. erzeugt salpetersaures Baryum in starker Salpetersäure einen weissen Niederschlag. Aus der einen Bildung des weissen Niederschlages kann man deshalb unmöglich auf die Gegenwart der Schwefelsäure in der Lösung schliessen, und sagen, dass der erhaltene Niederschlag wirklich schwefelsaures Baryum ist. Wir können deshalb den Controlversuch, der in diesem Falle sehr einfach ist, nicht umgehen: salpetersaures Baryum ist unlöslich in Salpetersäure, aber in Wasser oder in verdünnten Säuren löst es sich auf, und hierdurch unterscheidet es sich vom schwefelsauren Baryum. Wenn man Wasser zusetzt, und bemerkt, dass der erhaltene Niederschlag in ihm nicht löslich ist, ist er schwefelsaures Baryum. — Die Frage von der Gegenwart der Schwefelsäure in der gegebenen Lösung wird durch diesen Controlversuch entschieden.

Combiniren der Reactionen (systematischer Gang der Analyse). Wir lernten das Studium der einzelnen Reactionen kennen und sahen die Nothwendigkeit der Kenntniss der Eigenschaften der Verbindungen, ohne die weder die Aufstellung der Bedingungen der Reaction, noch die Controle möglich ist. Mit dem Erlernen der Reactionen ist aber die qualitative Analyse nicht beendet: durch die speciellen Reactionen können wir nur die Elemente in dem Falle characterisiren, wenn nur eines von ihnen zur Untersuchung da ist. Bei gleichzeitiger Gegenwart vieler Elemente ist es unmöglich, die Bedingungen der einzelnen Reactionen zu erfüllen: die Gegenwart des einen stört das Aufsuchen des anderen. Zur Lösung dieser Fragen combinirt die qualitative Analyse die Reactionen derartig, dass ein System von Reactionen erhalten wird (systematischer Gang der qualitativen Analyse), mit Hilfe dessen die Methoden zur Aufsuchung der Elemente bei ihrer gleichzeitigen Gegenwart ermittelt werden, indem man zunächst die Elemente der einzelnen Gruppen und schliesslich die aller Gruppen und Abtheilungen in Betracht zieht. Hiermit endet die Aufgabe der qualitativen Analyse: ihre Lösung erreicht man durch das Studium der Reactionen und ihrer Combinationen.

§ 3. **Die quantitative Analyse** beschäftigt sich mit der Bestimmung der Gewichtsverhältnisse der Elemente in einer gegebenen Verbindung. Auch hier ist, wie bei der qualitativen Analyse, die Lösung auf die Anwendung der bekannten Eigenschaften der chemischen Verbindungen gegründet. Der Zusammenhang mit der allgemeinen Chemie ist untrennbar — je besser irgend ein Element und dessen Verbindungen untersucht sind, desto genauer sind für dasselbe die Methoden der quantitativen Bestimmung. Die Bestimmung der Menge des Elementes, welches in der gegebenen Verbindung ist, kann auf zwei Wegen erreicht werden. Bei der *Gewichtsanalyse* wird das Element aus der gegebenen Verbindung entweder als solches, oder in Gestalt irgend einer Verbindung erhalten und gewogen. Im ersteren Falle zeigt das erhaltene Gewicht geradezu die Menge des früher in der Verbindung erhaltenen Elementes an, im zweiten Falle, wenn das Element in Gestalt irgend einer Verbindung, deren Zusammensetzung bekannt ist, erhalten wird, findet man durch Rechnung die Menge des Elementes. Beim Abwägen benutzt man das Decimalgewicht, dessen Einheit das Gramm ist (= 10 Decigramm = 100 Centigramm = 1000 Milligramm); 1000 Gramm bilden 1 Kilogramm (= 2 Pfund). Das Abwägen geschieht auf genauen chemischen Wagen, welche erlauben 1 Milligramm und noch weniger genau abzuwägen. Die gefundene Menge des Elementes wird gewöhnlich in Procenten ausgedrückt. *Die volumetrische Analyse* bildet den anderen Weg der quantitativen Analyse. Hierbei ist die quantitative Bestimmung auf das Ausmessen der Menge (Volumen) der Lösung gegründet, deren Stärke (Titre — daher der Name Titriranalyse — das Gewicht der Substanz, gelöst in der Einheit des Volumens) bekannt ist, und die man zur Vollbringung der bestimmten chemischen Reactionen gebraucht. Wenn man das Volumen der benutzten Lösung, und die gewogene Menge der Substanz, die zu irgend einer Reaction nöthig ist, kennt, so gibt das Einsetzen der Gewichtsmengen der Moleculargewichte in die Gleichung die Menge der gesuchten Verbindung, aus der man dann durch Berechnung die Menge des Elementes selbst findet. Als Einheit für das Ausmessen der Volumina dient der Cubiccentimeter (das Gewicht eines Cubiccentimeters Wasser bei 4^0 Celsius ist gleich einem Gramm); 1000 Cubiccentimeter bilden ein Liter. — Es ist nöthig, die Bedingungen, unter denen die Bestimmungen dieser zwei Methoden der quantitativen Analyse ausgeführt werden, etwas näher zu betrachten.

a. Die Gewichtsanalyse. Bei der Gewichtsanalyse können die Elemente, welche die chemischen Verbindungen bilden, als solche nur in relativ seltenen Fällen bestimmt werden, weil oft die Bedingungen der Abscheidung und die Eigenschaften der Elemente selbst diesem

hinderlich sind. Am meisten benutzt man bei der Analyse, wenn man die gegebene Substanz bereits hat oder erst in Lösung bringt, die Methode des Ausfällens des zu bestimmenden Elementes in Gestalt irgend einer unlöslichen Verbindung. Diese Aufgabe erscheint sehr einfach, die Arbeit selbst dagegen ist aber, weil jede Methode der Bestimmung unter sehr vielen Bedingungen befriedigen muss, sehr complicirt. Die Wahl der Verbindung, in Gestalt deren dieses oder jenes Element bestimmt werden kann, bildet viele Hindernisse. Wenn die Verbindung durch Ausfällen erhalten wird, so muss sie unlöslich, oder doch wenigstens unter den Bedingungen, unter denen der Versuch ausgeführt wird, sehr schwer löslich sein; anderenfalls kann die Ausfällung nicht vollständig sein, d. h. nicht die ganze Menge des zu bestimmenden Elementes wird niedergeschlagen. Das Ausfällen ist die erste Operation bei der Analyse, auf welche das Sammeln des Niederschlages auf dem Filter und dessen Auswaschen folgt, welches den Zweck hat, die Lösung, in der das Ausfällen geschah, zu entfernen. Das Auswaschen (mit irgend einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, Alkohol, verdünnter Salpetersäure u. s. w.) darf die Verbindung selbst weder lösen, noch chemisch verändern. Das Trocknen und Glühen geschieht zur Entfernung des Wassers oder im Allgemeinen jeder Flüssigkeit, die zum Auswaschen benutzt wurde. Die abgeschiedene Verbindung muss die Einwirkung einer hohen Temperatur, ohne Veränderung zu erleiden, aushalten. Die letztere ist die wichtigste Bedingung — eine gut bestimmbare und nicht veränderliche Zusammensetzung, damit die Möglichkeit vorhanden ist, aus der Menge der Verbindung die Menge des in ihr enthaltenen Elementes berechnen zu können. Allen ausgesprochenen Bedingungen in der That zu entsprechen, ist äusserst schwer, hat aber keineswegs zur Folge, dass jede quantitative Bestimmung sehr complicirt wird. Die Complicirtheit der Bedingungen hindert, wenn dieselben nur infolge des guten Studiums der Verbindungen genau bestimmt sind, die Arbeit nicht. Die Mehrzahl der Methoden der quantitativen Analyse enthält einen Fehler, der infolge der Nichtbefriedigung der einen oder der anderen Bedingung entsteht, z. B. wird durch die Löslichkeit der gewählten Verbindung die unvollständige Ausfällung bedingt (Verlust), oder die Veränderung beim Glühen (Zugabe oder Verlust) zieht einen Fehler nach sich. Der Fehler liegt entweder auf der einen oder auf der anderen Seite (Verlust oder Zugabe). Der Fehler einer guten Methode ist nur ganz gering (gewöhnlich ungefähr 0,2 Procent). Ausserdem kann man die Grösse desselben fast genau bestimmen, wodurch seine nachtheilige Einwirkung unschädlich gemacht wird. Wie man sieht, ist die quantitative Analyse auf das Studium der speciellen Reaction gegründet; ebenso sind aber die Methoden der

quantitativen Trennung wie bei der qualitativen Analyse auf das Combiniren der Reactionen gegründet. Zu den Reactionen der Trennung werden dieselben Combinationen angewendet, welche bei der Bestimmung angeführt waren. Die quantitativen Bestimmungen kann man in folgende wenige Gruppen vereinigen.

Die directe Bestimmung bildet den am meisten angewandten und genauesten Fall der quantitativen Bestimmung. Bei dieser Methode wird das zu bestimmende Element abgeschieden und gewogen (am häufigsten in Gestalt irgend einer Verbindung); oder, wenn das Element eine flüchtige Verbindung gibt (z. B. die Salze des Ammoniaks, der Kohlensäure, Salpetersäure u. s. w.), verflüchtigt man es in Gestalt dieser Verbindung und aus dem der entsprechenden Menge der gebildeten Verbindung entfallenden Verluste findet man durch Berechnung die Menge des Elementes selbst. (Bestimmung aus dem Verlust).

Die nicht directe (indirecte) Bestimmung ist, obgleich nicht weniger allgemein, doch weniger genau als die directe Bestimmung; man benutzt sie dort, wo die Abscheidung solcher Elemente erfolgen soll, für welche der Weg der directen Bestimmung entweder ungenau oder schwierig ist. Das Wesen der Methode besteht darin, dass beide zu trennenden Elemente mit einem dritten verbunden werden, z. B. werden Chlor und Brom bei der indirecten Bestimmung mit Silber, Kalium und Natrium mit Schwefelsäure verbunden. Das Gewicht, die Summe beider Verbindungen (Chlorsilber + Bromsilber, schwefelsaures Kalium + schwefelsaures Natrium), wird zuerst bestimmt. Nennen wir dieses Gewicht a. Hierauf wird die Menge des Elementes oder der Säure (Silber oder Schwefelsäure, in den oben angeführten Beispielen) bestimmt, welche den gemeinschaftlichen Theil der Verbindungen, deren Summe bestimmt wurde, bildet; möge dieses Gewicht b sein. Es werden auf diese Weise zur Lösung zweier Unbekannten x und y (Chlor und Brom, Kalium und Natrium) zwei Gleichungen erhalten, in denen m und m' den gemeinschaftlich enthaltenen Theil (Silber oder Schwefelsäure) bilden.

$$x + m + y + m' = a$$
$$m + m' = b$$

Die Auflösung dieser Gleichungen ist auf die Verschiedenheit der Moleculargewichte der abgeschiedenen Verbindungen gegründet, es wird aber noch eine andere Methode der Aufstellung der Gleichung bei der ersten Gruppe der Metalle betrachtet werden. Hier beschränken wir uns auf den Hinweis, dass die indirecte Bestimmung nur bei gewissen Mengenverhältnissen zwischen den abzuscheidenden Elementen angewendet werden kann. Eine nicht richtige Anwendung dieser Methode kann zu sehr groben Fehlern führen (vergl. § 19).

Bestimmung aus der Differenz. Die Complicirtheit der Bedingungen, welche zur directen Bestimmung nöthig sind, und die Schwierigkeit, ihnen Genüge zu leisten, hat zur Folge, dass für einige Elemente die Aufgabe ihrer quantitativen Bestimmung nicht gelöst werden kann; bisweilen kann man keine passenden Verbindungen heraussuchen, die den nothwendigen Bedingungen Genüge leisten, oder wenn dieselben auch vorhanden sind, so ist es doch unmöglich, sie aus anderen Verbindungen eben desselben Elementes leicht zu erhalten. Zu derartigen Elementen gehören z. B. Bor und Sauerstoff. In diesem Falle und ausserdem noch dort, wo die Methode der Trennung der Elemente unvollkommen ist (z. B. die Trennung der Oxyde des Eisens und des Aluminiums), nimmt man seine Zuflucht zur Bestimmung aus der Differenz, welche in der Bestimmung der Menge aller Bestandtheile der gegebenen Verbindung vermittelst der Gewichtsanalyse besteht, mit Ausschluss des Elementes, für das wir keine Methode der Bestimmung haben. Die Menge desselben oder der Verbindung, in welcher es in der gegebenen Substanz war, wird durch einfaches Abziehen des erhaltenen Gewichtes aller Elemente von dem Gewicht der zur Analyse genommenen Substanz ermittelt. Die Bestimmung aus der Differenz kann nicht so genau als die directe Bestimmung sein. Bereits weiter oben wurde darauf hingewiesen, dass jede Methode der directen Bestimmung einen Fehler hat. Wenn man nun mehrere verschiedene Bestimmungen zu machen hat, bei denen man verschiedene Methoden der quantitativen Bestimmung anwendet (von denen jede einen Fehler hat), so werden die Fehler auf das Element concentrirt, dessen Bestimmung aus der Differenz erfolgt. Es kann jedoch möglich sein, dass die einzelnen Fehler ausgeglichen werden; immerhin kann aber die Bestimmung aus der Differenz nicht das Vertrauen wie die directe Bestimmung erwecken.

b. Die volumetrische Analyse (Titriranalyse). Als Grund der volumetrischen Analyse kann jede chemische Reaction dienen, wenn sie nur den Bedürfnissen, die wir weiter unten kennen lernen, Genüge leistet. Die Reactionen, welche zu der volumetrischen Analyse gebraucht werden, sind sehr verschieden, können aber zu wenigen Gruppen (Methoden der volumetrischen Analyse) vereinigt werden. 1) Durch *Sättigen* der Basen mit Säuren und umgekehrt (Alkalimetrie und Acidimetrie) kann man die Menge aller Säuren und Basen bestimmen. 2) Die *Oxydations-* und *Reductionsmethode* gestattet, die Verbindungen zu bestimmen, welche fähig sind, sich mit Sauerstoff zu verbinden, in höhere Oxydationsstufen überzugehen (Oxydationsmethode) oder umgekehrt, aus den höheren Sauerstoffverbindungen in niedere Sauerstoffverbindungen reducirt zu werden oder

sich mit Wasserstoff zu verbinden (Reductionsmethode). 3) Die *Fällungsmethode* ist auf die Bildung einer unlöslichen Verbindung aus zwei löslichen gegründet (Niederschläge). Die Anwendung dieser Methode ist, wie man sieht, sehr gross.

Welchen Anforderungen müssen diese Reactionen Genüge leisten? Sie müssen unter den Bedingungen, unter welchen der Versuch angestellt wird, verlaufen, das bedeutet, dass sie in Wechselwirkung treten und bei der Reaction solche Gewichtsmengen der Verbindungen hervorgehen müssen, welche durch Gleichungen ausgedrückt werden. Nehmen wir als Beispiel aus jeder Gruppe eine Reaction.

$$H_2SO_4 + 2NaHO = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Bei dieser Reaction wirken genau 98 Theile (Gramme, Milligramme u. s. w.) Schwefelsäure auf 80 Theile (2 × 40) Aetznatron ein, indem 142 Theile schwefelsaures Natrium und 36 Theile Wasser entstehen. Jede willkürliche Menge Schwefelsäure, nennen wir sie a, wird auf die Menge des Aetznatrons, x, hindeuten, welche in dem gleichen Verhältnisse zu a steht wie 98 : 80, d. h.:

$$a:x = 98:80 \qquad x = \frac{a\,.\,80}{98}$$

So auch bei einer anderen Reaction, z. B.:

$$2FeO + O = Fe_2O_3$$

16 Theile Sauerstoff verbinden sich mit 144 Theilen Eisenoxydul, indem sie Eisenoxyd bilden. Eine willkürliche Menge Sauerstoff weist auf die Menge des Eisenoxydules x hin, nach der Gleichung:

$$a:x = 16:144 \qquad x = \frac{a\,.\,114}{16}$$

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

Die Menge Chlornatrium x findet sich aus der zur Reaction erforderlichen Menge des salpetersauren Silbers a nach der Gleichung:

$$a:x = 170:58,5 \qquad x = \frac{a\,.\,58,5}{170}$$

Nachdem wir so die Möglichkeit zeigten, nach bestimmten Verhältnissen zwischen den Moleculargewichten das Gewicht der reagirenden Substanzen in unbekannten Fällen zu erfahren, gehen wir zu dem anderen Erforderniss über, dass wir nicht umgehen können, wenn wir den volumetrischen Bestimmungen Genüge leisten wollen — zur genauen Bestimmung der Grösse, welche wir in den vorhergehenden Beispielen a nannten, oder, mit anderen Worten, zur genauen Bestimmung der bei irgend einer Reaction benutzten Menge der Substanz. Auf die Bestimmung derselben haben zwei Bedingungen Einfluss: Die Stärke der einwirkenden Lösung (Schwefelsäure im ersten,

salpetersaures Silber im dritten Beispiel), und die Genauigkeit der Bestimmung des Endes der Reaction.

Bei der Ausführung volumetrischer Analysen benutzt man, wie man sagt, *titrirte Lösungen*, d. h. solche, in denen das Gewicht der Substanz, welches in einem gegebenen Volumen der Lösung aufgelöst ist, bekannt ist. Den *Titre* nennt man das Gewicht der Substanz, welches in einem Cubiccentimeter der Lösung aufgelöst ist. Solche Lösungen, welche in einem Liter (1000 Cubiccentimeter) die Anzahl Gramme der Substanz enthalten, welche deren Moleculargewicht ausdrücken, heissen *Normale*. Für Schwefelsäure z. B. wird die Normallösung 98 Gramm Säure in einem Liter der Lösung enthalten. Die *Zehntel*lösung enthält zehn mal weniger als die normale, für Schwefelsäure z. B. 9,8 Gramm im Liter. Die normalen Lösungen werden hauptsächlich zur Erleichterung der Berechnung angewendet, was dann wichtig ist, wenn man viele Bestimmungen zu machen hat. Die Bestimmung des Titres der Lösung erfolgt auf verschiedene Art. Wenn die Substanz fest und es möglich ist, sie vollkommen rein zu erhalten, wird der Titre durch Abwägen dieser Substanz und Lösen in einem bestimmten Volumen Wasser bestimmt. Z. B. 1 Grm. Oxalsäure gelöst in 250 Ccm. Wasser: der Titre der Lösung ist $\frac{1000 \text{ Mgrm.}}{250} = 4$ Mgrm.; in jedem Cubiccentimeter der Lösung sind 4 Mgrm. Oxalsäure enthalten. Wenn dagegen die Substanz, entweder, weil sie nicht vollkommen rein zu erhalten ist, oder anderer Ursachen wegen, nicht abgewogen werden kann, macht man zuerst eine willkürliche unbestimmte Lösung; den Titre bestimmt man dann durch einen speciellen Versuch. Schwefelsäure z. B. kommt nicht als reine Verbindung SH_2O_4 vor, weil sie stets Wasser enthält. Die Bestimmung des Titres der unbestimmten Lösung der Schwefelsäure erfolgt durch Abwägen von kohlensaurem Natrium; nach der Gleichung: $Na_2CO_3 + SH_2O_4 = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$ entsprechen 106 Grm. kohlensaures Natrium 98 Grm. Schwefelsäure. Gesetzt, wir wägen 1 Grm. kohlensaures Natrium ab und finden, dass dieser Menge 100 Ccm. der gewonnenen Menge der Schwefelsäure entsprechen. Nach der Proportion $106 : 98 = 1 : x$ ist die Menge der Schwefelsäure in 100 Ccm. Lösung $x = \frac{98}{106} = 0{,}924$ Grm. Der Titre der Lösung, d. h. die Menge Schwefelsäure in 1 Ccm., wird sein $\frac{0{,}924}{100} = 9{,}24$ Mgrm. Es sei dies nur ein Beispiel der Bestimmung des Titres; die Methoden variiren stark, aber alle sind auf ganz ähnliche Betrachtungen und Versuche gegründet.

Zu besserem Verständniss des Gesagten müssen wir jetzt betrachten, wie die Menge (Volumen) der benutzten Lösung bestimmt wird. Die Apparate, welche bei der volumetrischen Analyse benutzt werden, sind verschiedenartig geformte Gefässe, deren Rauminhalt bestimmt ist. Die Bereitung der Lösungen geschieht entweder in ausgemessenen Cylindern, welche in Cubiccentimeter eingetheilt sind, oder in Kolben, auf deren Halse ein Strich ihren Inhalt angibt (z. B. 200 Ccm., $^1/_2$ Liter, 1 Liter u. s. w.). Die erforderliche Menge Lösung wird mit Hilfe der Pipette herausgenommen, welche in einer Glasröhre besteht, in deren Mitte eine Kugel aufgeblasen ist; der Inhalt der Pipette (10, 20, 50 Ccm.) ist bestimmt und auf der Röhre verzeichnet. Die einwirkende Substanz (z. B. Schwefelsäure in dem letzten der weiter oben angeführten Beispiele) giesst man aus der Bürette zu. Bürette nennt man eine Glasröhre, welche in Cubiccentimeter (mit Untereintheilung in $^1/_{10}$ Ccm.) eingetheilt ist, und deren unteres Ende stark verengt, durch Kautschukschlauch mit einem kleinen ausgezogenen Glasröhrchen verbunden ist. Ein Quetschhahn, welcher sich auf dem Kautschukschlauch befindet, gestattet, die Flüssigkeit aus der Bürette tropfenweise herauszulassen. Auf der Theilung der Bürette erkennt man, wie viel Flüssigkeit herausgelassen worden ist.

Wir betrachteten die erste Bedingung: Die Bestimmung des Titres der wirkenden Lösung und die Apparate zur Bestimmung des Volumens der benutzten Flüssigkeiten; jetzt wollen wir uns zur Betrachtung der zweiten, nicht minder wichtigen Bedingung wenden, der Bestimmung *des Endmomentes der Reaction.* Um die Möglichkeit zu haben, die Gewichtsbeziehungen zwischen den Moleculargewichten zur Analyse anzuwenden, ist die Kenntniss des Endes der Reaction nothwendig, d. h. man muss jenen Moment so genau als möglich abzupassen suchen, wo die Wechselwirkung zwischen den Substanzen wirklich in den Mengen vor sich ging, die durch die Moleculargewichte ausgedrückt werden. Bei der volumetrischen Analyse benutzt man entweder die gefärbten Lösungen der gegebenen Substanzen (z. B. übermangansaures Kalium), der Moment des Verschwindens oder Erscheinens der Färbung zeigt an, dass Spuren der gefärbten Flüssigkeit noch unverändert sind und das Ende der Reaction ansagen; oder aber, man nimmt seine Zuflucht zur Anwendung der Anzeiger, Indicatoren. Als Indicatoren benutzt man Substanzen, welche die Hauptreaction nicht hindern, welche aber mit irgend einer der gegenseitig auf einander einwirkenden Substanzen eine characteristische Färbung geben; deshalb wird auch hier der Moment des Verschwindens oder Erscheinens der Färbung der Moment des Endes der Reaction sein. So verwendet man bei der Analyse von Jodlösungen Stärkekleister als Indicator, da er mit Jod eine dunkelblaue Färbung gibt.

Die Titration mit Jod ist auf die Ueberführung desselben in Jodwassertoff gegründet (Reductionsmethode), welch letzterer auf Stärkekleister nicht einwirkt. Wenn man zu der zu analysirenden Substanz (z. B. zu arseniger Säure) titrirte Jodlösung hinzufügt, so setzt uns der Moment des Eintretens der blauen Färbung in der bis dahin farblosen Lösung von dem Ende der Reaction in Kenntniss (von dem Uebergange der arsenigen Säure in Arsensäure, Jod in Jodwasserstoff im vorher erwähnten Beispiele). Sehr selten wird bei Reactionen der Moment des Endes der Reaction entweder durch den Moment des Erscheinens eines Niederschlages oder durch das Ende des Ausfallens desselben angezeigt. Wie die Analysen auf volumetrischem Wege ausgeführt werden, wurde schon im Anfang des § 3 angegeben und wird aus oben Gesagtem verständlich sein.

§ 4. **System der Darlegung.** Wir betrachteten die Hauptabtheilungen der analytischen Chemie und wenden uns jetzt dazu darzulegen, wie es möglich ist, die Methoden der Analyse wirklich zu erlernen.

Die Beantwortung der Fragen sowohl in der qualitativen als auch in der quantitativen Analyse ist auf die Anwendung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen und ihrer Beziehungen zu den anderen Verbindungen (Reactionen) gegründet. Das Unwesentliche der Theilung der analytischen Chemie in die qualitative und quantitative Analyse wird dadurch sichtbar, dass, wenn man die Eigenschaften der Verbindungen und ihre Beziehungen zu anderen Verbindungen studirt, sich die Methoden der Analyse (sowohl qualitativen als auch quantitativen) selbst als Folgerung zeigen. Welche Verbindungen besonders zu studiren sind, welche von den Eigenschaften der Verbindung zur Analyse angewendet werden, zeigt die analytische Chemie, sie ist der angewandte Theil der allgemeinen Chemie.

Indem sie bei dem Studirenden die Kenntniss der allgemeinen Chemie sowie der natürlichen Classification der Elemente und ihrer Verbindungen voraussetzt, wendet sie zur Systematisirung des Materiales eine künstliche Methode an. Die Classification ist auf die analytischen Merkmale, auf solche, welche am wichtigsten zur Beantwortung der in der analytischen Chemie aufgestellten Fragen sind, gegründet. Die künstliche Classification kann auf verschiedene Eigenschaften und Reactionen chemischer Verbindungen gegründet sein. Wir wählen zur Classification die Eigenschaften der Schwefelverbindungen und die Bedingungen ihrer Bildung. Als eine dieser Bedingungen gilt die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes und des Schwefelammoniums auf Lösungen, die verschiedene Elemente enthalten. Mit dem Namen Metalle benennen wir der Kürze wegen einen Theil der Elemente, zu denen alle wirklichen Metalle und von

den anderen Elementen, welche nicht zu den eigentlichen Metallen zählen, jene, die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff Schwefelverbindungen geben (Arsen, Selen, Tellur u. a.) oder bei der Einwirkung von Schwefelammonium Oxyde niederschlagen (Chrom und viele andere) gehören. Die zweite Gruppe bilden die übrigen Elemente, welche man Metalloïde nennen kann. Die Elemente dieser Abtheilung werden bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium nicht als Schwefelverbindungen niedergeschlagen. Die Schwefelverbindungen der Metalloïde werden theilweise durch Wasser zersetzt. Auf Grund der analytischen Merkmale erfolgt die weitere Eintheilung in Gruppen. Die Gruppen der Elemente, welche auf diese Weise erhalten werden, bilden nicht selten die natürlichen Gruppen der Elemente, bisweilen dagegen werden auf Grund der angegebenen künstlichen Merkmale auch nicht ähnliche Elemente zu einer Gruppe vereinigt.

Wir wenden uns jetzt zur Betrachtung der Gruppirung des Stoffes, mit dem wir uns beschäftigen wollen. Die Eigenschaften jeder Gruppe von Elementen, ihre Beziehungen zu den anderen Elementen und Verbindungen (Reactionen) werden den Hinweisen der qualitativen und quantitativen Analyse gemäss studirt. Durch das Studiren der Eigenschaften und Reactionen der Verbindungen der Elemente jeder Gruppe können wir sie entdecken und quantitativ bestimmen. Die gleichzeitige Gegenwart einiger derselben macht die Combination der Reactionen, um sie von einander trennen und entdecken zu können, nothwendig. Jedes Element muss demnach nach zweierlei Richtungen studirt werden. Zum Erlernen der einzelnen Reactionen — im weiteren Sinne heissen die Reactionen *specielle Reactionen* — muss jedes Element besonders studirt werden; zur Erleichterung der Combination der Reactionen ist das vergleichsweise Erlernen der gleichnamigen Verbindungen der verschiedenen Metalle einer und derselben und verschiedener Gruppen nothwendig. — Diese Reactionen heissen *allgemeine Reactionen*. — Indem man so die Eigenschaften der Elemente erlernt, werden, wie man sieht, jene Methoden erworben, die bei der Beantwortung der Fragen über die qualitative Natur und die quantitative Zusammensetzung der gegebenen Verbindung benutzt werden.

§ 5. **Plan der praktischen Arbeiten.** Zu den praktischen Arbeiten der analytischen Chemie benutzen wir dieselben Principien, von denen wir uns in den vorhergehenden Abschnitten leiten liessen. *Die Grundlage der praktischen Arbeiten wird ebenfalls das Studium der Eigenschaften und der Reactionen der chemischen Verbindungen, sammt allen Folgerungen zur Lösung der Fragen der Analyse, sowohl der qualitativen als auch der quantitativen,*

sein. Diese Methode kann nicht in aller Strenge bei der gleichzeitigen Beschäftigung mit der qualitativen und quantitativen Analyse durchgeführt werden. Für den Anfänger ist die Anwendung der erlernten Eigenschaften zu einer qualitativen Analyse hinreichend; die quantitativen Bestimmungen sind mit einer Menge geringfügiger Merkmale umgeben, weswegen es besser ist, sie erst nach der qualitativen Analyse zu beginnen. Aus diesem Grunde wollen wir uns auch zuerst mit der qualitativen Analyse beschäftigen.

Die praktischen Arbeiten werden am bequemsten mit der einfachsten Gruppe der Metalle, der der Alkalimetalle, begonnen. Wir müssen uns erinnern, dass jedes Element sowohl im besonderen als auch vergleichsweise mit den anderen Elementen derselben Gruppe studirt werden muss. Wir beginnen das Studium mit den allgemeinen Reactionen, mit dem Studium der gleichnamigen Verbindungen. Das Studium muss den Character der Aufgaben haben. Der Studirende stellt die Frage selbst und antwortet auf sie. Die Frage wird auf folgende Weise gestellt: Wenn man eine Eigenschaft einer Verbindung kennen gelernt hat, die beispielsweise zur Entdeckung eines Elementes angewendet wird, wie muss man diese Eigenschaft zur Beantwortung dieser Frage benutzen? Mit anderen Worten: Welche Bedingung zur Reaction ist aus der bekannten Eigenschaft abzuleiten? Z. B. aus der Thatsache, dass das saure weinsaure Kalium in der Wärme leichter löslich ist, als in der Kälte, wird welche Bedingung der Reaction bei dem Erhalten des sauren weinsauren Kaliums in einem Niederschlage abzuleiten sein? Es wird daraus hervorgehen — die Reaction in der Kälte auszuführen. Nachdem man alle Eigenschaften der Substanzen, sowohl der bei einer Reaction einwirkenden als auch hervorgehenden, kennen gelernt hat, erhält man das praktisch wichtige Resultat, die Bedingungen der Reaction, d. h. die Möglichkeit, diese Reaction unter sehr verschiedenen Umständen anzuwenden. Die Wichtigkeit des Resultates wird dadurch noch vergrössert, dass der Studirende selbst diese Folgerung gemacht hat, selbst die Bedingung für die Reaction stellte. Darauf, dass die Folgerung richtig gemacht ist, dass die gewünschte Verbindung wirklich erhalten wurde, darf der Studirende nicht ohne Weiteres bauen, sondern die Controlanalyse muss vorgenommen werden, d. h. die Untersuchung, ob die erhaltene Verbindung wirklich die Eigenschaften besitzt, die man zu erhalten wünschte. Damit die Aufstellung der Fragen und der Antworten auf sie erleichtert werden, sind die ersten beiden Gruppen der Metalle in dieser Beziehung weitläufiger behandelt. Von der dritten Gruppe der Metalle an ist deren Erklärung, unter der Voraussetzung, dass der Studirende schon mehr Fertigkeit erlangt hat, gedrängter und systematischer.

Nachdem man die allgemeinen und speciellen Eigenschaften der Verbindungen der Metalle der ersten Gruppe erlernt hat, muss man eine Reihe zusammengesetzterer Aufgaben lösen: die Auffindung aller Elemente einer Gruppe bei ihrer gleichzeitigen Gegenwart. Um diese Frage zu beantworten, muss man die Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen combiniren, die Bedingungen vieler Reactionen vereinigen. Wie ist das Kalium zu entdecken, wenn es sich zusammen mit Natrium und Ammonium findet? Das Combiniren der Reactionen gibt auf diese Frage die Antwort, es gibt den systematischen Gang der Analyse, das System der Reactionen an, bei welchem folgerichtig eine nach der anderen verläuft, und die Elemente der gegebenen Gruppe richtig ausgeschieden und entdeckt werden. Der systematische Gang der Analyse muss von dem Studirenden selbst ausgearbeitet werden: Zur Erleichterung befindet sich bei jeder Gruppe der Metalle ein Hinweis für den systematischen Gang der Analyse. Auch hier, nachdem irgend ein Element abgeschieden worden ist, sind die Controlversuche zur völligen Ueberzeugung von der Richtigkeit der Reaction nothwendig. Die Richtigkeit des aufgestellten Systemes der Reactionen wird von dem Studirenden dadurch controlirt, dass er sich selbst ein Gemisch der Verbindungen der Metalle der ersten Gruppe bereitet und sich bemüht, die Gegenwart der von ihm genommenen Metalle darzuthun. Nach der Analyse des bekannten Gemisches nimmt der Studirende das unbekannte Gemisch und analysirt es nach eben demselben, bereits als richtig erkannten Systeme. Wenn das Erlernen der ersten Gruppe beendet ist, wird auf eben dieselbe Weise die zweite, dritte u. s. w. Gruppe, bei welchen sich noch mehr verwickelte Fälle des Combinirens von Reactionen nicht nur einzelner Elemente, sondern zweier und mehrerer Gruppen zeigen, durchstudirt. Diese Combination arbeitet den systematischen Gang der Analyse für alle Metalle aller Gruppen aus. Nachdem nach eben derselben Methode auch die Metalloïde erlernt worden sind, gehen wir zu den praktisch schwierigsten Fällen, zur Analyse der unlöslichen Verbindungen über. In der dritten Abtheilug dieses Buches sind die Regeln und Methoden dazu angegeben, welche auch hier das Resultat der Eigenschaften der Verbindungen bilden. Hiermit geht die Aufgabe der qualitativen Analyse zu Ende.

Indem auf diese Weise der ganze Gang der Arbeiten in der analytischen Chemie sich als Aufgaben darstellt, deren Lösung dem Studirenden frei gestellt ist, müssen wir darauf hinweisen, dass es zum richtigen Lösen der Aufgaben in der analytischen Chemie einen streng bestimmten Weg gibt. Diese Genauigkeit und das Systematische der Lösung der Aufgaben in der analytischen Chemie hat grosse pädagogische Bedeutung. Der Studirende gewöhnt sich dabei

die Eigenschaften der Verbindungen bei der Lösung der Fragen zu vergleichen, die Bedingungen der Reactionen abzuleiten und sie zu combiniren. Diese ganze Reihe geistiger Processe kann durch zwei Worte ausgedrückt werden: die analytische Chemie lehrt *chemisch denken*. Die Erlangung des letzteren bildet die grösste Wichtigkeit bei den praktischen Arbeiten in der analytischen Chemie. Die Genauigkeit der Methoden zur Lösung der Aufgaben, d. h. ihre relative Leichtigkeit, hat theilweise auch eine nachtheilige Seite: Der Studirende arbeitet oft nicht mit dem Kopfe, sondern mechanisch. Ein mechanisches Studium bringt aber nicht den geringsten Nutzen, es kann nicht einmal lehren, die Analysen richtig zu machen, gar nicht davon zu reden, dass das chemische Denken dabei sich nicht entwickeln kann.

Wenn die Methode der analytischen Chemie schon bei der qualitativen Analyse angewendet wird, kann man, früher oder später, je nach den Fortschritten des Studirenden, zur quantitativen Analyse übergehen, deren Studium hauptsächlich das zu ergänzen hat, was die qualitative Analyse nicht geben kann: die Hand an genaue Arbeit zu gewöhnen. Zur Erleichterung des Studiums der quantitativen Analyse sind die letzten Abtheilungen des Buches unter dem Titel: „Beispiele der quantitativen Analyse“ zusammengestellt.

Erster Theil.

DIE METALLE.

§ 6. **Eintheilung der Metalle in Gruppen.** Die analytische Chemie classificirt die Elemente nach einigen Reactionen der Bildung von Schwefelverbindungen und nach deren Zersetzbarkeit oder Unzersetzbarkeit durch Wasser. Metalle heissen die Elemente, welche durch Wasser nicht zersetzbare Schwefelverbindungen, die in demselben löslich oder unlöslich sind, geben. Letztere werden durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffes oder des Schwefelammoniums auf lösliche Verbindungen der Metalle gebildet. Zu den Metallen zählt man ausserdem auch diejenigen Elemente, welche mit Schwefelammonium keine Schwefelverbindungen, sondern Niederschläge von Oxyden geben. Metalloïde sind Elemente mit entgegengesetzten Merkmalen: ihre Schwefelverbindungen sind grösstentheils durch Wasser zersetzbar und ihre Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium keine Niederschläge.

Die Metalle werden je nach der Löslichkeit ihrer Schwefelverbindungen in Wasser in zwei Abtheilungen eingetheilt: in Metalle, die mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium Niederschläge geben und in solche, die keine geben.

A. Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind: Die Eintheilung der hierher gehörigen Metalle in Gruppen ist, ausser auf die Schwefelverbindungen, auf die Eigenschaften ihrer kohlensauren und phosphorsauren Salze gegründet.

1. Gruppe: Kalium, Natrium, Ammonium, Rubidium, Cäsium, Lithium. Die Schwefelverbindungen, kohlensauren und phosphorsauren Salze sind in Wasser löslich. Gemeinsame Reagentien, durch welche alle Metalle dieser Gruppe in Gestalt unlöslicher Verbindungen niedergeschlagen werden, gibt es nicht.

2. Gruppe: Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium. Die Schwefelverbindungen sind in Wasser löslich, die kohlensauren und phosphorsauren Salze sind unlöslich. Gemeinschaftliche Reagentien,

welche alle diese Metalle aus ihren Lösungen niederschlagen, sind kohlensaures Ammonium und phosphorsaures Natrium.

B. Die Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser unlöslich sind, bilden drei Gruppen. Zu ihrer Unterscheidung benutzt man das Verhalten ihrer Schwefelverbindungen (oder Oxyde) zu schwachen Säuren und zu Schwefelammonium.

3. Gruppe: Aluminium, Chrom, Beryllium, Yttrium, Zirkonium, Thorium, Cer, Lanthan, Didim, Erbium, Titan, Tantal, Niob; Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Cobalt, Uran, Indium, Thallium, Gallium. Bis zum Niob einschliesslich, geben sie auf wässrigem Wege keine Schwefelverbindungen, von Eisen an bilden sie Schwefelverbindungen, die wie die Oxyde dieser Metalle in verdünnten Säuren löslich sind. Aus saurer Lösung werden sie durch Schwefelwasserstoff nicht ausgefällt, Schwefelammonium fällt Oxyde oder Schwefelverbindungen. Ueberschuss desselben löst sie nicht auf. Schwefelammonium ist das gemeinschaftliche Reagens dieser Gruppe.

4. Gruppe: Silber, Quecksilber, Blei, Wismuth, Kupfer, Palladium, Ruthenium, Rhodium, Osmium. Die Schwefelverbindungen sind in verdünnten Säuren unlöslich; sie werden durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung niedergeschlagen, und lösen sich nicht in Schwefelammonium. Schwefelwasserstoff ist das gemeinschaftliche Reagens dieser Gruppe.

5. Gruppe: Gold, Arsen, Zinn, Antimon, Platin, Iridium, Vanadium, Wolfram, Molybdän, Selen, Tellur. Die Schwefelverbindungen sind ebenfalls in verdünnten Säuren unlöslich, und fallen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung. Sie unterscheiden sich von den Schwefelverbindungen der 4. Gruppe durch ihre Fähigkeit, sich in Schwefelammonium zu lösen, indem sie in Ammoniak lösliche Sulfosalze bilden. (Verbindungen von Schwefelammonium und Schwefelmetallen.)

Erste Gruppe der Metalle.

Kalium, Natrium, Ammonium (Cäsium, Rubidium, Lithium).[1]

Die Definition der Metalle dieser Gruppe ist folgende: Die Metalle der ersten Gruppe kennzeichnen sich durch die Löslichkeit ihrer

[1]) Die in der Klammer befindlichen Metalle, auch die der folgenden Gruppen, sind die selteneren Metalle; sie finden sich im Anhange besonders beschrieben.

Schwefelverbindungen, ihrer kohlensauren und phosphorsauren Salze. Ein gemeinschaftliches Reagens gibt es nicht.

§ 7. **Die Alkalimetalle und ihre Verbindungen.** Wir erinnern uns zunächst der wichtigsten Eigenschaften der Metalle dieser Gruppe und ihrer Verbindungen.

Die Metalle der ersten Gruppe, Metalle der Alkalien oder Alkalimetalle, unterscheiden sich durch ihre ausserordentlich starke Verwandtschaft zu den übrigen Elementen. Sie verbinden sich direct mit den Halogenen, sie verdrängen aus den Verbindungen die anderen Metalle und einige Metalloïde (dies ist der Fall mit Aluminium, Magnesium, Silicium, Bor, Uran u. s. w.). Die Schwierigkeit der Abscheidung aus ihren Verbindungen, sowie ihre oben angegebenen Eigenschaften erlauben aber nicht, diese Metalle zu ihrer Auffindung anzuwenden.

Die Oxyde. Die Alkalimetalle zersetzen bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser, indem sie Wasserstoff entwickeln und in Wasser lösliche Oxydhydrate (Aetzalkalien) bilden. Die aufgelösten Aetzalkalien zeigen alkalische Reaction, rothes Lakmuspapier wird blau, Curcumapapier braun.[1])

Die Salze. Die Alkalimetalle ersetzen den Wasserstoff der Säuren, Atom für Atom, so dass für jede Säure so viele Reihen Salze existiren können, als sich metallischer Wasserstoff in der Säure findet. Mehrbasische Säuren geben entweder neutrale oder saure Salze; in letzteren ist nicht aller Wasserstoff durch Metall ersetzt. In Bezug auf das Lakmuspapier sagt man, dass die Sättigung der Säure vollständig ist, d. h. das mit irgend einer schwachen Säure (mit der schwächsten, Essigsäure) behandelte Lakmuspapier gibt weder eine blaue, den Basen entsprechende, noch eine rothe, den Säuren entsprechende Farbe, sondern hat eine violette Farbe, welche, wie man sagt, neutrale Reaction anzeigt — solches Papier ändert seine Farbe in der Lösung eines neutralen Salzes eines Alkalimetalles, z. B. in einer Lösung von Chlorkalium, schwefelsaurem Kalium und

[1]) Der Lakmus enthält eine besondere organische Säure (Lakmussäure), welche sich in Wasser mit rother Farbe löst, die Salze derselben haben aber eine blaue Farbe. Lakmuspapier nennt man Papier, welches mit blauer wässriger Lösung eines lakmussauren Salzes oder mit rother Lösung der freien Säure gefärbt ist. Die Wirkung einer jeden freien Säure auf das blaue Lakmuspapier besteht darin, dasselbe zu röthen, weshalb dasselbe für die Säuren gebraucht wird. Bei der Wirkung der Alkalien auf das rothe Papier bildet sich ein blaues Salz der Lakmussäure. Die Ursache der Färbung der Curcuma durch Alkalien ist noch nicht vollständig erklärt. In der neueren Zeit sind zur Prüfung auf Alkalien und Säuren mehrere Substanzen, z. B. Cyanin, Rosolsäure, Phenolphtaleïn u. a. vorgeschlagen worden.

anderen, nicht. Wenn man zur Lösung eines neutralen Salzes einen Tropfen einer schwachen Aetzalkalilösung hinzufügt, so wird das Papier gebläut, einen Tropfen verdünnter Säurelösung — das Papier röthet sich. Anstatt des Papiers braucht man in einigen Fällen Lakmustinktur. Wenn zur Lösung eines Aetzalkalis, welche mit Lakmus blau gefärbt ist, verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt wird, so wird sich die blaue Farbe so lange nicht ändern, bis nicht so viel Säure hinzugesetzt worden ist, als zur Bildung des neutralen schwefelsauren Salzes nöthig ist. In diesem Momente wird die blaue Lösung violett (neutrale Reaction). Wenn hierauf noch ein Tropfen Säure hinzugefügt wird, so wird die Flüssigkeit roth (saure Reaction). Diese Reaction ist so empfindlich, dass Lakmus als Indicator bei der volumetrischen Bestimmung der Alkalien gebraucht wird. (Vergl. § 18.) *Die Salze der Alkalimetalle* und der schwachen Säuren, z. B. kohlensaure Salze, essigsaure Salze, zeigen alkalische Reaction — rothes oder violettes Lakmuspapier wird gebläut. Fast alle Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich. Einige Salze sind für die Alkalimetalle characteristisch. Die schwefelsauren Salze verbinden sich mit anderen schwefelsauren Salzen nach der allgemeinen Formel: $(R_2)(SO_4)_3$, wo R = Al, Cr, Fe, Mn ist, indem sie Doppelsalze bilden, welche Alaune genannt werden. Dieselben krystallisiren gewöhnlich in Octaëdern und enthalten 24 Molec. Krystallwasser. Die Formel z. B. des Thonerdealauns ist $K_2(Al_2)(SO_4)_4 + 24H_2O$. — Chlorplatinate sind Doppelverbindungen der Chlormetalle mit Platinchlorid von der allgemeinen Formel R_2PtCl_6, (wo R das Alkalimetall bedeutet), und welche ebenfalls gut krystallisiren. Auch die sauren weinsauren Salze von der Formel $C_4H_4O_4(RO)(HO)$ sind characteristisch. Die Ammoniumsalze unterscheiden sich besonders scharf von den Salzen der Alkalimetalle: sie sind bei verhältnissmässig niedriger Temperatur flüchtig (ungefähr 300°—400°), und geben bei der Einwirkung von Oxyden mit Leichtigkeit Ammoniak ab.

Wir wenden uns jetzt zum Studium der Verbindungen der Alkalimetalle, welche bei der Analyse angewendet werden. Indem wir die Methode, die in den §§ 2, 4 und 5 der Einleitung angegeben wurde, befolgen, beginnen wir mit dem Studium der Eigenschaften dieser Verbindungen und betrachten die Bedingungen der einzelnen Reactionen. Nachdem wir das Studium dieser Reactionen, sowohl der allgemeinen als auch der speciellen beendet haben, gehen wir behufs Zusammenstellung des Ganges der Analyse zu ihrer Combination über.

Anmerkung. Alle weiter unten beschriebenen Reactionen werden zwischen den aufgelösten Salzen der Alkalimetalle und den Reagentien bewerkstelligt. Die Wirkung der Reagentien beobachtet man in Probirgläschen; vor jedem Versuche muss das Probirglas vollkommen rein sein

und muss mit destillirtem Wasser ausgespült werden. Die Anwendung der Reagentien für die qualitativen Untersuchungen auf Metalle gründet sich grösstentheils auf die Bildung unlöslicher oder schwer löslicher Verbindungen, welche in Gestalt eines *Niederschlages* aus der Lösung des gegebenen Metalles bei der Einwirkung auf letztere durch die Lösung irgend eines Reagenses entstehen. Die Niederschläge unterscheiden sich von einander sowohl durch ihre Farbe als auch durch ihre physikalischen Eigenschaften. Krystallinische Niederschläge nennt man diejenigen, welche sich in feinen Körnchen niederschlagen, und sich schnell am Boden des Gefässes absetzen. Das Ausfällen derartiger Lösungen findet bisweilen nicht sofort statt, sondern erfordert einige Zeit; bisweiliges Umrühren der Flüssigkeit mit einem Stabe, Reiben mit demselben an den Wandungen des Gefässes und andere mechanische Hilfsmittel fördern ihre Bildung. Unter dem Mikroskope zeigen krystallinische Niederschläge regelmässige Formen. Die amorphen Niederschläge zeigen dagegen keine durch ihr Aussehen bestimmbare Formen, entstehen gewöhnlich sofort und setzen sich in den meisten Fällen langsamer zu Boden als die krystallinischen Niederschläge. Was die gelatinösen Niederschläge anlangt, so drückt der Name die äusseren Eigenschaften dieser Niederschläge hinreichend aus. Wenn so wenig Niederschlag gebildet wird, und derselbe so fein ist, dass er am Boden des Gefässes nichts absetzt und die Flüssigkeit nicht ganz undurchsichtig ist — so sagt man, es entstand eine Trübung.

Allgemeine Reactionen.

§ 8. **Saure weinsaure Salze.** Die Zusammensetzung der Weinsäure wird durch die Formel $C_4H_6O_6$ ausgedrückt. Durch Metalle werden in ihr nur 2 Theile Wasserstoff ersetzt. — Die Weinsäure ist zweibasisch, in ihr sind zwei Hydroxylgruppen enthalten, so dass sie die Formel $C_4H_4O_4(HO)_2$ hat. Von den Alkalimetallen sind zwei Salze bekannt, ein neutrales, z. B. $C_4H_4O_4(KO)_2$ und ein saures $C_4H_4O_4(KO)(HO)$. Die neutralen Salze der Alkalimetalle sind leicht löslich in Wasser und können nicht als Niederschläge erhalten werden. Von den sauren Salzen ist das Kaliumsalz $C_4H_4O_4(KO)(HO)$ und das Ammoniumsalz $C_4H_4O_4(NH_4O)(HO)$ schwerer löslich als die sauren Salze des Natriums (und Lithiums). Die Bildung derselben dient als Reaction auf Kalium und Ammonium.

Eigenschaften des sauren weinsauren Kaliums. Die Anwendung der Weinsäure als Reagens auf Kalium gründet sich auf die Bildung des sauren Salzes $C_4H_4O_4(KO)(HO)$. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$KCl + C_4H_4O_4(HO)_2 = C_4H_4O_4(KO)(HO) + HCl$$

Das saure weinsaure Kalium wird gewöhnlich bei der Reaction infolge der schnellen Bildung der Krystalle als weisses, krystallinisches Pulver erhalten, (bei langsamer Krystallisation erhält man das Salz in rhombischen Prismen). Bei gewöhnlicher Temperatur (genau bei 10^0) braucht 1 Theil des Salzes ungefähr 250 Theile Wasser zur

Lösung, von kochendem Wasser werden nur 15 Theile gebraucht. Alkalien und kohlensaure Alkalisalze lösen den Niederschlag, indem leicht lösliches neutrales Salz gebildet wird.

$$C_4H_4O_4(KO)(HO) + KHO = C_4H_4O_4(KO)_2 + H_2O$$

$$2C_4H_4O_4(KO)(HO) + K_2CO_3 = 2C_4H_4O_4(KO)_2 + H_2O + CO_2$$

Bei der Einwirkung der kohlensauren Salze wird, wie man aus der Gleichung sieht, Kohlensäure ausgetrieben. Mineralsäuren lösen das saure weinsaure Kalium, sie zersetzen es, indem sie freie Weinsäure und ein Salz der angewendeten Säure bilden, z. B.:

$$C_4H_4O(KO)(HO) + HCl = KCl + C_4H_4O_4(HO)_2$$

Anmerkung. Die beschriebenen Eigenschaften des sauren weinsauren Kaliums müssen durch Versuche studirt werden. Man löst Weinsäure in einem Kölbchen in wenig Wasser. Erwärmen unterstützt das Lösen der Weinsäure, die Versuche dagegen werden mit der abgekühlten Lösung angestellt. In einige Probirgläser wird etwas von der Lösung eines Kaliumsalzes (Chlorkalium, salpetersaures Kalium) und Weinsäure im Ueberschusse gegossen. Wenn es nöthig ist, wird durch Mischen mit einem Glasstabe die Bildung des Niederschlages beschleunigt. Nachdem man die äusseren Formen des gebildeten sauren weinsauren Kaliums betrachtet hat, macht man folgende Versuche:

1. Versuch: Man erwärmt eins der Probirgläser, um die Löslichkeit des Niederschlages in kochendem Wasser kennen zu lernen; es findet Lösung des Niederschlages statt.

2. Versuch: Die Wirkung des Aetzkalis und des kohlensauren Kaliums; es findet Lösung des Niederschlages statt.

3. Versuch: Die Wirkung der Säuren, z. B. Salzsäure; es findet Lösung statt.

Aus diesen Versuchen ergeben sich, wie man sieht, die Bedingungen der Reaction der Weinsäure auf die Salze des Kaliums.

Bedingungen der Reaction. 1) Wenn man die Löslichkeit des sauren weinsauren Kaliums bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser in Betracht zieht, so ergibt sich, dass der Versuch mit concentrirter Lösung, sowohl der Weinsäure als auch des Kaliumsalzes, angestellt werden muss. Wenn man eine verdünnte Lösung hat, so muss sie erst bis zur höchsten Concentration eingedampft werden. Bisweilen wird die Abscheidung des sauren Salzes durch Umrühren mit einem Glasstabe beschleunigt. Ferner geht aus der geringeren Löslichkeit des sauren Kaliumsalzes in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur die Bedingung hervor, die Reaction in der Kälte zu bewerkstelligen. 2) Da ebensowohl die Alkalien als auch die Säuren den Niederschlag auflösen, muss die Reaction in neutraler Lösung vorgenommen werden, und muss deshalb die Reaction der Lösung zuvor mit Lakmuspapier geprüft werdeu. Wenn die Lösung alkalisch ist, muss dieselbe durch vorsichtiges Hinzufügen von Salzsäure oder Essigsäure neutral gemacht und dann erst Weinsäure hinzugefügt werden. Wenn aber die Probe mit dem Lakmuspapier zeigte, dass die zu prüfende

Lösung sauer ist, so muss die freie Säure entweder vorsichtig mit Aetznatron neutralisirt, oder, wenn sie flüchtig ist (z. B. Salzsäure, Salpetersäure), durch Eindampfen entfernt werden. 3) Da ein saures Salz gebildet werden soll, muss man verhältnissmässig viel Weinsäure zufügen.

Die normalen Bedingungen zur Ausführung der Reaction sind somit gefolgert. Der Studirende muss die Reaction der Weinsäure auf das Kaliumsalz auch bei ungünstigen Bedingungen zu erhalten suchen, indem er sich bemüht, diese letzteren, übereinstimmend mit den oben gegebenen Hinweisen, zu beseitigen. Deswegen macht man folgende Versuche: 1) Aufsuchung des Kaliums in der Lösung eines Kaliumsalzes, die mit Salzsäure angesäuert worden ist; 2) bei Gegenwart von Aetznatron; 3) in der stark mit Wasser verdünnten Lösung eines Kaliumsalzes.[1])

[1]) Zur Ausführung der angegebenen Operationen ist es nöthig, sich mit einigen praktischen Methoden und mit der Gaslampe bekannt zu machen.

Der Gasbrenner (Bunsen'scher). Im Mittelpunkte eines runden massiven gusseisernen Fusses ist ein messingener Brenner mit einer dreiwinkeligen Oeffnung zum Austritt des Gases aufgeschraubt. Auf dem Brenner ist eine cylindrische Röhre aufgeschraubt, welche unten mit Oeffnungen versehen ist. Beim Ausströmen des Gases aus dem Brenner in die cylindrische Röhre reisst es die Luft mit sich fort, welche durch die Oeffnungen der Röhre eintritt; das mit Luft gemischte Gas verbrennt am Ende derselben. Diese Mischung des Gases mit der Luft ist zum Erhalten der nicht russenden farblosen Flamme nothwendig; die Oeffnungen zum Einlassen der Luft können mit einer beweglichen Trommel geschlossen werden, die den unteren Theil der cylindrischen Röhre umgibt. Das Schliessen oder Verkleinern der Oeffnungen ist nothwendig, wenn eine kleine Flamme gebraucht wird, widrigenfalls, wenn bei einer schwachen Flamme die unteren Oeffnungen nicht verkleinert werden, die Flamme nach unten überspringen kann (infolge der Bildung eines explodirenden Gemisches des Gases und der Luft bei zu geringem Zutritt des Gases). Das Gas brennt dann innerhalb des Cylinders, und der ganze Brenner erhitzt sich dabei. Mit dem Hahn der Gasleitungsröhre wird der Brenner durch einen Kautschukschlauch verbunden. Wenn die Verbindung hergestellt ist, öffnet man den Hahn der Gasleitungsröhre, lässt das Gas einige Secunden ausströmen, und dann erst brennt man an; im entgegengesetzten Falle kann das Gas innerhalb des Cylinders in Brand gerathen. Die Gasflamme wird mit einer Röhre von Eisenblech, die auf einem sternförmigen Gestell aufsitzt, welches auf dem oberen Ende der cylindrischen Röhre aufgeschraubt ist, umgeben.

Das Eindampfen von Flüssigkeiten erfolgt in Porzellan- (zuweilen Platin-) Schalen, die mit der Flamme erhitzt werden. Bei dem Eindampfen einer wässrigen Lösung siedet das Wasser und verflüchtigt sich als Dampf, in Gemeinschaft mit den Wasserdämpfen verflüchtigen sich auch die leicht flüchtigen Säuren. Auf blossem Feuer erfolgt das Eindampfen bei der Temperatur der kochenden Salzlösung, gewöhnlich über 100^{0}. Während des Kochens werden aber Theile der Flüssigkeit weggespritzt, und um dieses zu vermeiden, geschieht das Eindampfen auch auf dem Wasserbade. Letzteres ist ein metallenes Gefäss, welches mit

Wir betrachten jetzt, wie die Aufsuchung des Kaliums bei Gegenwart des Natriums ausgeführt wird. Weinsäure, im Ueberschusse zugefügt, erzeugt in der Lösung des Aetznatrons oder des kohlensauren Natriums einen Niederschlag von saurem weinsaurem Natrium. Im Moment des Hinzufügens wird Wärme frei und das Salz scheidet sich beim Abkühlen aus der Lösung aus. Die genannten Verbindungen des Natriums besitzen alkalische Reaction. Natriumsalze dagegen, welche neutrale Reaction besitzen (z. B. Chlornatrium), geben keinen Niederschlag mit Weinsäure. Da die Aufsuchung des Kaliums, wie oben bemerkt wurde, in neutraler Lösung erfolgt (d. h. wenn die Lösung alkalisch ist, muss man ansäuren), so ist die Möglichkeit der Bildung eines Natriumsalzes und folglich die eines Fehlers ausgeschlossen.

Bei der Reaction von Kaliumsalzen und Weinsäure wird die Säure, welche früher im Salze war, frei, z. B. Salzsäure aus Chlorkalium

$$KCl + C_4H_4O_4(HO)_2 = C_4H_4O_4(KO)(HO) + HCl$$

Die lösend wirkende Eigenschaft der freien Mineralsäure beeinflusst die Empfindlichkeit der Reaction. Um die Reaction empfindlicher zu machen, muss man die sich bildende Mineralsäure neutralisiren und so ihre beeinflussende Wirkung zerstören. Dies geschieht, indem man die Weinsäure durch eine Lösung von saurem weinsaurem Natrium ersetzt[1]), es entsteht alsdann bei der doppelten Zersetzung mit dem Kaliumsalz nicht freie Mineralsäure, sondern ihr Natriumsalz.

$$KCl + C_4H_4O_4(NaO)(HO) = C_4H_4O_4(KO)(HO) + NaCl$$

Die Weinsäure gibt diese Reaction mit den Kaliumsalzen fast aller Säuren: eine Ausnahme machen die Salze der sauerstoffreichen Säuren, z. B. chromsaures Kalium, mangansaures Kalium u. s. w. Sie können die Reaction mit der Weinsäure nicht geben, weil durch die Chromsäure oder Mangansäure Zerstörung der Weinsäure stattfindet. Wenn aber nach der stattgehabten vollständigen Reduction der Chromsäure oder Mangansäure in der Flüssigkeit noch ein Ueberschuss von unzersetzter Weinsäure geblieben ist, so kann das saure weinsaure Salz noch gebildet werden.

Controlversuche mit den weinsauren Salzen sind: Lösung beim Erwärmen, Lösung in Alkalien und Säuren; sie sind, wie man sieht, den ausführenden Bedingungen entgegengesetzt.

Ringen von verschiedenem Durchmesser, die zum Einsetzen der Schalen dienen, verschlossen ist. In das Gefäss giesst man Wasser und kocht, der gebildete Dampf erhitzt die Schale. — Die Säuren werden in einem mit Abzug versehenen Schranke abgedampft.

[1]) Dieses Salz kann man darstellen, indem man eine Weinsäurelösung zunächst in zwei gleiche Theile theilt: den einen sättigt man mit Natron (bis zur neutralen Reaction), und fügt alsdann den anderen Theil der Säurelösung hinzu.

Das saure weinsaure Ammonium ist in seinen Eigenschaften dem Kaliumsalz sehr ähnlich, wir führen es nicht ausführlich an (vergl. § 15), weil Weinsäure ein schlechtes Reagens auf Ammonium ist.

§ 9. **Chlorplatinate.** Platinchlorid $PtCl_4$ ist fähig mit den Chlorverbindungen eines grossen Theiles der Metalle Doppelverbindungen, Chlorplatinate, einzugehen. Einige von ihnen sind in Wasser löslich: sie lösen sich, gewöhnlich wie das Platinchlorid selbst, in Alkohol und Aether[1]); die anderen sind schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol und Aether. Letztere sind besonders wichtig. Schwerlösliche Chlorplatinate geben Kalium und Ammonium (Cäsium und Rubidium); leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether ist das Chlorplatinat des Natriums (und Lithiums). Deshalb kann Platinchlorid nicht als Reagens für Natrium (und Lithium) dienen. Die gemeinschaftliche Formel der Chlorplatinate ist $R_2PtCl_6 = 2RClPtCl_4$, wo R das Alkalimetall bedeutet. Die unlöslichen Chlorplatinate werden hauptsächlich zur quantitativen Bestimmung und Abscheidung benutzt.

Chlorplatinate des Kaliums und Ammoniums K_2PtCl_6 und $(NH_4)_2PtCl_6$. Durch Einwirkung von Platinchlorid auf die Salze des Kaliums oder Ammoniums werden gelbe krystallinische Niederschläge erhalten (orangefarbene Octaëder bei langsamer Krystallisation). In kaltem Wasser sind sie schwerer löslich (1 Thl. Salz in 110 Thl. für das Kaliumsalz, in 170 Thl. für das Ammoniumsalz bei 10°) als in kochendem (1 Thl. in 19 Thl. Wasser für das Kaliumsalz, in 50 Thl. für das Ammoniumsalz). In Alkohol sind sie kaum löslich (1 Thl. Salz in 12000 Thl. wasserfreiem Alkohol für das Kaliumsalz, 26000 Thl. für das Ammoniumsalz), in einem Gemisch von Alkohol und Aether (3 Thl. Alkohol und 1 Thl. Aether) sind sie vollständig unlöslich. Beim Glühen in einem Tiegel zersetzen sie sich, Chlor entweicht und im Tiegel bleibt Chlorkalium und Platin oder nur Platin zurück, weil Chlorammonium flüchtig ist.

$$K_2PtCl_6 = 2KCl + Pt + Cl_4$$
$$(NH_4)_2PtCl_6 = 2NH_4Cl + Pt + Cl_4$$

[1]) Alkohol, C_2H_6O siedet bei 78°. Im Laboratorium hat man gewöhnlich wasserhaltigen Alkohol (90—95 %), wasserfrei wird er durch längeres Behandeln mit Aetzkalk (ungelöschten) und Ueberdestilliren erhalten. Wasserfreier Alkohol nimmt sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft auf.

Aether — die Verbindung hat die Formel $C_4H_{10}O = (C_2H_5)_2O$, entsteht aus 2 Molecülen Alkohol durch Wegnahme eines Molecüls Wasser.

$$2C_2H_5(HO) = (C_2H_5)_2O + H_2O$$

Er wird erhalten durch Einwirkung starker Schwefelsäure auf Alkohol (deshalb heisst er bisweilen Schwefeläther — ein nicht correcter Name). Er siedet bei 35°.

Bedingungen der Reaction. Zur Bildung der Chlorplatinate haben wir Chlorkalium oder Chlorammonium nöthig; bei der Analyse ist es indessen möglich, ja es ist häufig der Fall, dass Chlor gänzlich in der zu untersuchenden Lösung fehlt. Da aber gewöhnlich die Lösung des Platinchlorids freie Salzsäure enthält, so ist es kaum nöthig, einige Tropfen Salzsäure zu der zu untersuchenden Lösung hinzuzufügen; wenn aber die Lösung alkalisch ist, so muss man es thun. Uebrigens kann auch die Bildung des Chlorplatinates bei dem Fehlen freier Salzsäure vor sich gehen, z. B.:

$$3PtCl_4 + 4KNO_3 = 2K_2PtCl_6 + Pt(NO_3)_4$$

Das Hinzufügen von Salzsäure und hinreichende Concentration der wässrigen Lösung, — in alkoholischer Lösung ist die Reaction noch empfindlicher (vergl. § 17), — das sind die Bedingungen für das Gelingen der Reaction mit Platinchlorid. Die Chlorplatinate des Kaliums und des Ammoniums sind vollkommen tauglich zur quantitativen Bestimmung des Kaliums und des Ammoniums, sowie zur Trennung beider von Natrium.

§ 10. Als weniger wichtig für die qualitative Analyse erwähnen wir folgende Salze:

Kieselfluorwasserstoffsaure Salze. Als qualitative Reactionen sind dieselben wenig verwendbar, sie werden nur in seltenen Fällen bei der quantitativen Analyse angewendet. Das Kaliumsalz K_2SiFl_6, das Natriumsalz (Rubidiumsalz) sind schwer löslich, sie werden bei den entsprechenden Metallen aufgeführt werden. Das Ammoniumsalz (Lithiumsalz) ist leicht löslich.

Die Chlormetalle, schwefelsauren und salpetersauren Salze der Alkalimetalle sind ausschliesslich als Verbindungen, in deren Gestalt bei der Abwesenheit anderer feuerfester Verbindungen die Alkalimetalle und theilweise auch das Ammonium bestimmt werden, wichtig. — Die schwefelsauren Salze sind besonders wichtig. Bei der Analyse werden gewöhnlich (durch Eindampfen der anderen Salze, z. B. der Chlormetalle in überschüssiger Schwefelsäure) anfangs die leicht schmelzbaren sauren Salze $KHSO_4$ und $NaHSO_4$ erhalten. Dieselben gehen bei weiterem Erhitzen in neutrale Salze über, indem sie Schwefelsäure verlieren $2KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2SO_4$. Die neutralen Salze sind sehr feuerbeständig, sie können, ohne Zersetzung zu erleiden, die Temperatur der Gaslampe (ungefähr 600°) aushalten. — Die chlor- und salpetersauren Salze werden selten bei quantitativen Bestimmungen angewendet.

§ 11. **Flammenfärbung.** Wir haben die Bedingungen der Beständigkeit der Alkalimetallsalze bei hoher Temperatur betrachtet. Einen gewissen Grad des Erhitzens, der bei den verschiedenen Salzen verschieden ist, halten sie aus ohne Veränderung, darauf ist die Benutzung zur quantitativen Analyse gegründet. Bei sehr hoher Temperatur indessen sind die Salze der Alkalimetalle flüchtig. Wenn wir in die Flamme der Gaslampe (oder in irgend eine nicht leuchtende Flamme, wie z. B. des Alkohols, Wasserstoffs) Salze der Alkali-

metalle bringen, so verflüchtigen sie sich; — die Verflüchtigung kennzeichnet sich durch eine Färbung der Flamme und ist als qualitatives Kennzeichen wichtig.

Die Temperatur in der Flamme des Gasbrenners ist sehr ungleich; bei den Versuchen der Flammenwirkung ist es nothwendig, die Eintheilung derselben (die Temperatur) zu kennen. In der Flamme kann man zwei Kegel unterscheiden: der innere dunkle, blaue Kegel mit niederer Temperatur ist kaum zur Zerstörung der Bestandtheile des Leuchtgases hinreichend, und der äussere Kegel, wo die eigentliche Verbrennung stattfindet, hat infolge dessen eine höhere Temperatur. Der dunkle, innere Kegel nimmt das untere Dritttheil der Flamme ein. In dem äusseren Conus ist die Temperatur ungleich vertheilt; nach Bunsen's Versuchen findet sich die höchste Temperatur (ungefähr 2300°) ein wenig über dem ersten Dritttheil (von unten) der Flamme, im äusseren Kegel in der Mitte zwischen der Spitze des dunklen Kegels und der äusseren Grenze der Flamme. Hier hin wird bei Färbungsversuchen der zu untersuchende Stoff gebracht (Färbungsversuche können in Ermangelung einer Gaslampe mit der Spirituslampe ausgeführt werden, oder indem man in einem Schälchen, in dem sich die zu untersuchende Substanz befindet, Spiritus anzündet. Weil aber in der Spiritusflamme die Temperatur nicht so hoch ist als in der Gasflamme, gelingen die Färbungsversuche nicht so gut.

Die Flüchtigkeit der Salze der Alkalimetalle ist wie man aus der beigefügten Tabelle (Bunsens) ersieht, verschieden. Die Flüchtigkeit der aufgeführten Salze (eigentlich die Schnelligkeit der Verflüchtigung) in der Hitze der Gasflamme bei der Temperatur von ungefähr 2300°, als Einheit der Verflüchtigung (Schnelligkeit der Verflüchtigung) die des Chlornatriums angenommen, ist bei den schwefelsauren Salzen am geringsten, bei den Chlormetallen am grössten

$Na_2SO_4 = 0{,}66$	$Na_2CO_3 = 0{,}133$	$NaCl = 1{,}000$
$K_2SO_4 = 0{,}127$	$Li_2CO_3 = 0{,}114$	$LiCl = 0{,}739$
	$K_2CO_3 = 0{,}310$	$KCl = 1{,}288$

Schwerflüchtige oder nicht flüchtige Salze, z. B. Silicate, borsaure, theilweise phosphorsaure Salze zeigen fast gar nicht das Auftreten einer gefärbten Flamme. In diesem Falle bewirkt man in der Hitze der Gaslampe selbst Zersetzung, indem aus nichtflüchtigen Salzen flüchtige erzeugt werden. Man benutzt z. B. das Benetzen mit Salzsäure; in der Flamme der Gaslampe wird dann etwas Chlormetall gebildet, welches hinreichend ist, um die Flamme zu färben. Besser indessen, besonders bei Silicaten, ist es, die zu untersuchende Substanz mit Gyps, schwefelsaurem Calcium, zu vermischen, durch welchen in der Flamme flüchtiges schwefelsaures Salz des Alkalimetalles und kieselsaures Calcium gebildet wird.

$$K_2SiO_3 + CaSO_4 = K_2SO_4 + CaSiO_3$$

Alle flüchtigen Salze eines und desselben Metalles, und auch das Metall selbst, bewirken eine gleiche Färbung, weil nach aller

Wahrscheinlichkeit in der Flamme der Gaslampe eine Reduction des Metalles aus dem Salze erzeugt und die Färbung der Flamme durch den Dampf des Metalles hervorgebracht wird (vergl. III. Abtheilung: Spectralanalyse).

Anstellung des Versuches. Die zu prüfende Substanz, Lösung oder trocknes Salz, wird auf einem Platindrahte, dessen Ende umgebogen ist (Oehr), in die Flamme der Gaslampe gebracht. Mit festen Salzen ist die Beobachtung bequemer, die Erscheinung der Färbung anhaltender, weil mehr Substanz als in der Lösung enthalten sein kann, hineingebracht werden kann; deshalb muss man bei Versuchen, wo man Lösungen hat, dieselben eindampfen. Was die Wahl des flüchtigen Salzes für den Versuch anlangt, so ist es, wie die Erfahrung gelehrt hat, am besten, das schwefelsaure Salz anzuwenden. Die angeführte Tabelle erläutert, weshalb der Versuch mit den schwefelsauren Salzen am gleichmässigsten geht — sie sind am wenigsten flüchtig. Die Kaliumsalze färben die Flamme mit violetter, die Natriumsalze mit gelber, die Salze des Lithiums mit carminrother Farbe (für die Ammoniumsalze ist diese Reaction nicht wesentlich). Wir betrachten bei den einzelnen Reactionen der Metalle die Eigenschaften einer jeden Flamme besonders. Die Farbe der Flamme ist mit dem Auge ganz scharf zu unterscheiden, wenn sich die Metalle einzeln finden, bei gleichzeitiger Gegenwart der Alkalimetalle ändert sie sich aber und erfordert die Untersuchung der Flamme.

§ 12. **Untersuchung der farbigen Flamme.** Bei gleichzeitiger Gegenwart der Alkalimetalle ist die Flammenfärbung anders, als bei den einzelnen Metallen. Natrium, wenn es sich auch nur in kleinen Mengen vorfindet, verdeckt vollständig die Färbung von Kalium und Lithium, die Flamme ist gelb gefärbt, d. h. sie hat nur das Aussehen der Färbung des Natriums. Ungefähr wenn 1 Thl. Natrium in 200 Thln. Kalium oder 1000 Thln. Lithium enthalten ist, ist die Färbung der letzteren schon unsichtbar. Damit man auch in dem Falle der gleichzeitigen Gegenwart der Alkalimetalle die Reaction der Färbung zu ihrer Entdeckung anwenden kann, lässt man die Lichtstrahlen durch ein blaues Glas oder noch besser durch die blaue Lösung des Indigos in Schwefelsäure hindurchgehen. Die gelben Strahlen des Natriums werden vollständig zurückgehalten und nur die violetten oder carminrothen (von Kalium und Lithium) gehen hindurch. Der Apparat zur Anstellung dieses Versuches heisst das *Indigoprisma* (Bunsen). Dieses Glasprisma ist ein oberer Kegelschnitt, welcher ein Dreieck darstellt. Das Wichtigste bei dem Apparate ist, dass er eine allmählig sich verstärkende Schicht der blauen Indigolösung besitzt. Wenn man die nichtleuchtende Flamme des Gases

betrachtet, so zeigt sich keine Färbung; durch die Indigoschicht gesehen, erscheint die Flamme aber leicht violett gefärbt, welche Färbung nicht mit der Farbe des Kaliums verwechselt werden darf. Wenn man durch das Indigoprisma die durch Natrium gefärbte Flamme betrachtet, sieht man die leichte violette Färbung des Leuchtgases durch die dünnen Schichten der Indigolösung, während die gelbe Farbe vollständig verschluckt wird. Die carminrothe Farbe des Lithiums ist nur durch eine dünne Schicht zu sehen. Die Strahlen werden allmählig dunkler und verschwinden schliesslich bei einer gewissen Dicke der Schicht der Indigolösung ganz. Bei jedem Apparat ist der Punkt, wo die Strahlen des Lithiums verschwinden, genau zu bezeichnen. Die Flamme der Kaliumverbindungen erscheint durch die dicke Schicht Indigo mit blauer Farbe, oder nach Massgabe der zu durchdringenden Schicht der Indigolösung mit violetter, in ganz dicken Schichten mit carminrother Farbe. Am schwersten ist mit einem solchen Apparat die Entdeckung von Kalium neben Lithium. Damit man sich nicht irrt, stellt man neben jene Lampe, in der man die Mischung verflüchtigt, eine andere, in welche man irgend ein Kaliumsalz hineinbringt, damit man eine reine Kaliumflamme zum Vergleiche hat. Der Unterschied in der Farbe, welcher durch die Gegenwart des Lithiums bedingt wird, ist dann gut zu sehen, und es ist nicht möglich, Lithium, wenn es vorhanden ist, zu übersehen. Kalium wird entdeckt, indem man die Flamme durch eine solche dicke Schicht der Lösung betrachtet, welche die Strahlen des Lithiums nicht durchlässt. Um sich von der Gegenwart aller drei Alkalimetalle zu überzeugen, macht man zwei Versuche: 1) Die Mischung des Salzes wird in die Flamme der Lampe eingetragen und färbt dieselbe mit gelber Farbe, welche auf Natrium hinweist. 2) Durch die Untersuchung der Flamme mit dem Prisma wird die Gegenwart von Kalium und Lithium erkannt. Die Untersuchung des Spectrums der gefärbten Flamme gestattet die Alkalimetalle noch besser zu untersuchen (vergl. III. Abtheilung). Letzteres ist der einzige Weg für die qualitative Aufsuchung des Cäsiums und Rubidiums.

Specielle Reactionen.

Kalium, K = 39,1.

§ 13. **Reactionen der Kaliumsalze.** Alle characteristischen Reactionen des Kaliums sind bereits bei den allgemeinen Reactionen besprochen worden; von ihnen erwähnen wir hier folgende:

Saures weinsaures Kalium $C_4H_4O_4(KO)(HO)$ (vergl. § 8). Weinsäure oder saures weinsaures Natrium fällen in der Kälte aus einer concentrirten neutralen Lösung eines Kaliumsalzes einen weissen

krystallinischen Niederschlag des sauren Salzes, welcher in Säuren und Alkalien löslich ist.

Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 (vergl. § 9). Platinchlorid gibt in einer concentrirten Lösung eines Kaliumsalzes einen gelben krystallinischen Niederschlag von Chlorplatinat. In alkoholischer Lösung ist die Reaction noch empfindlicher.

Kieselfluorwasserstoffsaures Kalium K_2SiFl_6. Kieselflorwasserstoffsäure einer neutralen oder sauren Lösung eines Kaliumsalzes zugefügt, gibt einen halbdurchsichtigen Niederschlag des Kaliumsalzes, welcher nur deutlich sichtbar ist, wenn er sich abgesetzt hat. Alkalien scheiden aus demselben Kieselsäure ab; beim Glühen wird er zu Fluorkalium und Fluorsilicium zersetzt.

Die Färbung der farblosen Flamme (vergl. § 11) durch die Kaliumsalze ist violett — sie ist wichtig für den qualitativen Nachweis dieses Metalles. Das trockne Salz oder die Lösung wird auf einem Platindrahte in die Flamme der Gaslampe gebracht. Das Spectrum der Flamme ist in der III. Abtheilung beschrieben. Die Salze des Natriums verdecken die Reaction der Färbung.

Natrium, Na = 23.

§ 14. **Reactionen der Natriumsalze.** Die Salze des Natriums sind weniger flüchtig (und auch das Metall selbst) als die des Kaliums. Bei grösserer Löslichkeit, im Vergleiche mit den Kaliumsalzen, sind für die Natriumsalze sehr schwer characteristische Reactionen zu erhalten. Die Löslichkeit des sauren weinsauren Natriums in Wasser, die Löslichkeit des Chlorplatinates in Wasser, Alkohol und Aether sind schon erwähnt worden (vergl. Trennung des Natriums von Kalium). Das pyroantimonsaure Kalium bildet fast das einzige Reagens, welches die Salze des Natriums fällt.

Pyroantimonsaures Natrium $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ bildet sich in Gestalt eines weissen krystallinischen Niederschlages (quadratische Octaëder bei langsamer Krystallisation) bei der Einwirkung des pyroantimonsauren Kaliums auf Natriumsalze:

$$K_2H_2Sb_2O_7 + 2NaCl = Na_2H_2Sb_2O_7 + 2KCl$$

Fremy, welcher dieses Salz entdeckte, nennt es metaantimonsaures — ein schwerlich richtiger Name. Die Antimonsäure ist in gewissem Grade der Phosphorsäure analog.

$$PH_3O_4, \text{ Phosphorsäure,}$$
$$2PH_3O_4 - H_2O = P_2H_4O_7, \text{ Pyrophosphorsäure,}$$
$$PH_3O_4 - H_2O = PHO_3, \text{ Metaphosphorsäure,}$$
$$SbH_3O_4, \text{ Antimonsäure,}$$
$$2SbH_3O_4 - H_2O = Sb_2H_4O_7, \text{ Pyroantimonsäure,}$$
$$SbH_3O_4 - H_2O = SbHO_3, \text{ Metaantimonsäure.}$$

Das Natriumsalz hat ohne Zweifel die Zusammensetzung $Na_2H_2 Sb_2O_7$, d. h. es ist ein saures Salz der Pyroantimonsäure. Fremy gebraucht den Namen Meta nur zum Unterschiede von den Salzen der gewöhnlichen Antimonsäure (ebenso wie Zinn- und Metazinnsäure). Das Reagens, das Kaliumsalz, hat wahrscheinlich eine ähnliche Zusammensetzung. Das Product des Schmelzens von Salpeter mit Antimonerz oder Brechweinstein hat aller Wahrscheinlichkeit nach die Zusammensetzung $K_4Sb_2O_7$, und bei der Behandlung mit Wasser verwandelt es sich in $K_2H_2Sb_2O_7$ und 2KHO. — Es ist zu bemerken, dass diese Salze bisweilen wie die Salze der Metaantimonsäure (die Formel ist $2NaSbO_3 + 7H_2O$) und auch wie die der Antimonsäure (die Formel ist $2NaH_2SbO_4 + 5H_2O$) angesehen werden; wie man sieht, läuft die Frage auf die Menge des Krystallwassers hinaus, eine Bestimmung, die im gegebenen Falle sehr schwer ist.

Pyroantimonsaures Natrium ist sowohl in kaltem, als auch in kochendem Wasser schwer löslich (bei 100° 1 Thl. Salz in 350 Thln. Wasser). Das Natriumsalz verhält sich wie alle Salze der Pyroantimonsäure; durch Säuren wird es unter Ausscheidung eines weissen amorphen Niederschlages von Metaantimonsäure $SbO_2(HO)$ zersetzt. Ueberschuss von kohlensaurem Kalium schadet der Reaction (Bildung eines löslichen Kalium- und Natriumdoppelsalzes?). Bedingung der Reaction ist, sie in neutraler oder schwach alkalischer Lösung zu bewirken; alkalische Lösungen sind mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure zu neutralisiren, saure mit Kali (Ammonium darf man nicht nehmen, das pyroantimonsaure Ammoniak ist schwer löslich), oder besser, wenn nöthig, durch Eindampfen und Glühen zu entsäuern. Man muss seine Aufmerksamkeit darauf lenken, dass hier, wo man es mit einem krystallinischen Niederschlage zu thun hat, die Bildung desselben nicht sofort erfolgt, dass sie aber durch Reiben mit einem Glasstabe beschleunigt werden kann. Es ist deshalb bequem, die Reaction auf einem Uhrglase zu machen. Bei schwachen Lösungen ist das Reiben ungenügend — dann muss man warten. Wenn sich nach 12stündigem ruhigen Stehen kein Niederschlag gebildet hat, ist man sicher, dass kein Natrium zugegen ist. Wir betonen nochmals, dass bei der Aufsuchung des Natriums der Niederschlag des antimonsauren Salzes krystallinisch sein muss; bei der Bildung eines amorphen, beim Stehen nicht krystallinisch werdenden Niederschlages ist es unmögliah, auf die Gegenwart des Natriums zu schliessen.

Die gelbe Färbung der Flamme ist ausserordentlich characteristisch für das Natrium. Man verfährt wie in § 11 angegeben. Ein mit diesen gelben Strahlen beleuchteter orangefarbener Krystall

von zweifach chromsaurem Kalium $K_2Cr_2O_7$ erscheint farblos, durchsichtig; Papier, welches mit Jodquecksilber roth gefärbt ist, erscheint weiss. Durch ein grünes Glas betrachtet, erscheint die Flamme orangegelb. Es ist eine auf der höchsten Stufe der Empfindlichkeit stehende Reaction.

Ammonium, $NH_4 = 18$.

Uebersicht der Derivate des Ammoniums. Bevor wir die Characteristik und die Eigenschaften der Ammoniumsalze weiter auseinander setzen, werfen wir zunächst einen Blick auf die Verbindungen, die bei der Analyse vorkommen. Mit Säuren vereinigt sich das Ammoniak unter Bildung von Salzen. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Lösung gewisser Metallsalze entsteht ein Ammoniumsalz, welches, indem es sich gleichzeitig mit dem Metallsalze verbindet, ein Doppelsalz bildet. Die Fähigkeit, solche lösliche Doppelsalze mit dem Ammoniak zu geben, characterisirt Magnesium (2. Unterabtheilung, II. Gruppe), sowie die Oxydulverbindungen des Eisens, Mangans, Zink (2. Unterabtheilung, III. Gruppe), des Nickels, Cobalts (3. Unterabtheilung, III. Gruppe), Silber, Kupfer, Cadmium (IV. Gruppe). Ausser diesen Doppelverbindungen, welche vielfach die Eigenschaften der einfachen Ammoniumsalze besitzen, werden bei der Einwirkung des Ammoniaks oder des kohlensauren Ammoniums auf die Salze einer geringen Anzahl von Metallen Metallammoniumverbindungen gebildet. Diese sind zusammengesetzte Ammoniake, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff des Ammoniaks durch Metall ersetzt sind; solche Ammoniake können Salze geben. Die Verbindungen dieser werden auch als die Producte einer directen Verbindung des Ammoniaks mit Metallsalzen betrachtet. So stellt z B. $(NH_3Hg)_2Cl_2$ die Formel eines zusammengesetzten Ammoniaks dar, während $Hg_2Cl_2 + 2NH_3$ dieselbe Verbindung als das Product der Vereinigung von NH_3 mit Hg_2Cl_2 hinstellt. Die Metallammoniakverbindungen geben gewöhnlich beim Kochen mit Alkalien Ammoniak. Die löslichen Metallammoniumverbindungen sind characteristisch für Cobalt, Silber, Cadmium, Kupfer, Platin u. a. In Wasser unlösliche Verbindungen gibt Quecksilber.

§ 15. **Reactionen der Ammoniumsalze.** *Die Flüchtigkeit der Ammoniumsalze.* Die Salze des Ammoniums sind denen des Kaliums und Natriums sehr ähnlich. In den meisten Fällen sind sie isomorph, aber durch ihre leichte Flüchtigkeit werden sie von denselben unterschieden. Die Flüchtigkeit der Ammoniumverbindungen beginnt schon bei niedriger Temperatur (ungefähr 350°), theils ohne Zersetzung (Chlorammonium, schwefelsaures, kohlensaures Ammonium), theils indem sie sich zersetzen (salpetersaures, phosphorsaures Ammonium).

Es dürfte nicht überflüssig erscheinen, etwas näher auf diese Reactionen einzugehen. Wie bereits erwähnt, verflüchtigen sich die Ammoniumsalze unter folgenden Erscheinungen: 1) Ohne Zersetzung zu erleiden, d. h. die Ammoniumsalze der unzersetzt flüchtigen Säuren spalten sich unter der Einwirkung hoher Temperatur in Ammoniak und Säure,

dieselben vereinigen sich aber sogleich wieder bei Temperaturerniedrigung in Bildung weisser Nebel. Als Beispiel wollen wir Chlorammonium und kohlensaures Ammonium anführen:

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

2) Die Ammoniumsalze mit nicht flüchtigen Säuren werden so gespalten, dass Ammoniak entweicht und die nicht flüchtige Säure im Rückstand verbleibt. Beispiel: Phosphorsaures Ammonium:

$$(NH_4)_3PO_4 = NH_3 + H_3PO_4$$

3) Die Ammoniumsalze mit sauerstoffreichen Säuren (Salpetersäure, Chromsäure, Chlorsäure u. a.) werden beim Erhitzen zerlegt und Ammoniak zu Wasser und Stickstoff oder dessen Oxyde oxydirt, so z. B.:

$$(NH_4)NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

Auf der Fähigkeit, sich leicht zu verflüchtigen, ist die Entfernung der Ammoniumsalze bei den qualitativen und quantitativen Bestimmungen gegründet. Bei der qualitativen Analyse verdampft man die Lösungen, aus denen eine Ammoniumverbindung entfernt werden soll, in einer Porzellanschale zur Trockne, und glüht hierauf in derselben Schale. Die Ammoniumsalze verflüchtigen sich in Gestalt eines dichten weissen Rauches. Das Verschwinden des Rauches weist darauf hin, dass die Ammoniumsalze verflüchtigt sind. (Diese Operation darf nur unter einem Abzuge ausgeführt werden.)

Wegen der Uebereinstimmung der Ammoniumsalze mit den Salzen der Alkalimetalle dienen ein und dieselben Reagentien zu deren Entdeckung. Die sich verflüchtigenden Ammoniumsalze färben die Gasflamme mit schwachvioletter Farbe. Diese Reaction ist nicht wichtig.

Saures weinsaures Ammonium $C_4H_4O_4(NH_4O)(HO)$ (vergl. § 8). Eigenschaften wie das entsprechende Kaliumsalz. Weinsäure gibt nur schwierig in sehr concentrirten Lösungen einen krystallinischen Niederschlag; mit saurem weinsaurem Natrium wird die Reaction leichter erhalten. Die Reaction wird nicht zur Prüfung auf Ammoniumsalze angewendet.

Chlorplatinat des Ammoniums $(NH_4)_2PtCl_6$ (vergl. § 9). Platinchlorid gibt in den Salzen des Ammoniums einen gelben Niederschlag mit dem Kaliumplatinchlorid ähnlichen Eigenschaften.

Abscheidungen und Reactionen des Ammoniaks. Die hauptsächlichste Eigenschaft der Ammoniumverbindungen ist ihre Fähigkeit bei der Einwirkung der Alkalien oder Oxydhydrate der alkalischen Erden (Aetzkalk, Kalkmilch) leicht Ammoniak zu entwickeln:

$$2NH_4Cl + Ca(HO)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

In Lösungen geht die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, aber sie geht langsam und zu ihrer Beendigung ist lange Zeit erforderlich. Erwärmen beschleunigt sie. Zu dem Ammoniumsalz oder zu der zu untersuchenden Lösung fügt man in einem Probirgläschen Aetzkali oder Kalkmilch hinzu und erwärmt, es wird alsdann Ammoniak gebildet.

Die Reaction auf freies Ammoniak stellt man so an, dass man das eine oder das andere Reagens an den Hals des Probirglases bringt, in welchem das Ammoniumsalz durch Aetzkali zerlegt wird; wenn man das Probirglas mit einer Gasleitungsröhre versieht, probirt man am Ende der Röhre. Das gebildete Ammoniakgas kennzeichnet sich sehr leicht: es besitzt einen sehr characteristischen Geruch. Von letzterem kann man jedoch nur dann Gebrauch machen, wenn hinreichend Ammoniak gebildet wird. Es gibt noch viel empfindlichere Reactionen. Wenn man es in Wasser löst, gibt Ammoniak eine Lösung von stark *alkalischer Reaction.* Man befeuchtet mit Wasser Lakmus- oder Curcumapapier und hält es über das Gefäss, während der Versuch ausgeführt wird; das Erscheinen der alkalischen Reaction (Lakmuspapier wird blau, Curcumapapier braun) weist auf die Gegenwart des Ammoniaks in der untersuchten Substanz hin. Diese Methode ist sogar anwendbar, wo es nur gilt, Spuren von Ammoniak aufzusuchen. Man stellt die Reaction entweder bei gewöhnlicher Temperatur an, oder indem man gelinde erwärmt. Das Gefäss bedeckt man dabei mit einem Uhrgläschen, auf dessen innere Seite das Lakmuspapier geklebt wird. Man lässt das Gefäss kurze Zeit stehen, die alkalische Reaction des Papiers zeigt sich dann auch bei Spuren von Ammoniak. — Wenn man über das Gefäss, in dem Ammoniak entwickelt wird, einen Glasstab bringt, welcher mit irgend einer flüchtigen Säure befeuchtet worden ist, deren Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur hinreichend ist, mit dem Ammoniak zusammen zu treffen (z. B. Salzsäure, Essigsäure, Salpetersäure), so bildet sich ein bei gewöhnlicher Temperatur *nicht flüchtiges Ammoniumsalz,* welches als weisser Nebel, der den Glasstab umhüllt, sichtbar ist. Es ist rathsam, zu diesem Versuche Essigsäure zu nehmen — concentrirte Salzsäure raucht schon von selbst an der Luft. Ammoniak färbt auch Papier, welches mit salpetersaurem Quecksilberoxydul benetzt worden ist. Derartiges Papier wird in Ammoniakdämpfen grau, fast schwarz, infolge der Bildung eines Salzes des Dimerkurdiammoniums, welches schwarz ist. (Bei einem Ueberschusse von Ammoniak geht es leicht unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber in Quecksilberoxyd über, der Niederschlag wird grau)

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NH_3 = Hg_2NH_2(NO_3) + (NH_4)NO_3$$

Bei diesem Versuche muss man Acht geben, dass nicht Tröpfchen der kochenden Flüssigkeit auf das Papier spritzen, da das Aetzkali, mit dem das Ammoniak gebildet wird, wenn es auf das Papier kommt, dasselbe ebenfalls infolge der Bildung von schwarzem Quecksilberoxydul schwarz färbt

$$(Hg_2)(NO_3)_2 + 2KHO = Hg_2O + 2KNO_3 + H_2O$$

Bei dem gewöhnlichen Gange der Analyse sind diese angegebenen Reactionen hinreichend, aber in einigen Fällen (z. B. bei der Prüfung der natürlichen Wässer) wendet man zur Prüfung auf Ammoniak Quecksilberchlorid $HgCl_2$ an. Sogar in sehr verdünnten Lösungen wird durch dasselbe ein weisser Niederschlag gebildet

$$4H_3N + 2HgCl_2 = (NH_2Hg)_2Cl_2 + 2NH_4Cl$$

In diesen Fällen benutzt man auch das Doppelsalz des Quecksilberjodids mit Jodkalium HgK_2J_4 (Nessler's Reagens — bei der Darstellung desselben ist Ueberschuss von Jodkalium zu vermeiden); bei Gegenwart von Kali fällt dieses Reagens freies Ammoniak oder Ammoniumsalz, indem es einen braunen Niederschlag von Jodmerkurammonium gibt ($NHg_2J + H_2O$)

$$4HgK_2J_4 + 3KHO + NH_3 = NHg_2J \,.\, H_2O + 7KJ + 2H_2O$$

Spuren von Ammoniak geben keinen Niederschlag, aber die Flüssigkeit nimmt, je nach der Menge des Ammoniumsalzes, eine gelbe oder orangerothe Farbe von verschiedenen Farbenabstufungen an.[1])

Systematischer Gang der qualitativen Analyse der Metalle der ersten Gruppe.

§ 16. Nachdem wir die allgemeinen und speciellen Reactionen erlernt haben, gehen wir zur Combination der Reactionen über. Bei den folgenden Gruppen überlassen wir dieses dem Studirenden selbst.

Zuerst prüfen wir im Allgemeinen, ist es nothwendig, bei dieser anscheinend so einfachen Metallgruppe Reactionen zn combiniren? Die Nothwendigkeit der Combination ergibt sich aus der Mangelhaftigkeit der einzelnen Färbungsreactionen, welche zwar ohne vorläufige Trennung auf die Gegenwart der Alkalimetalle hinweisen, ohne aber auf alle bei der Analyse gestellten Fragen zu antworten. Gewöhnlich macht man eine qualitative Analyse, um die bei derselben enthaltenen Daten bei der quantitativen Bestimmung zu verwerthen; in diesem Falle erlangt dieselbe eine sehr grosse Bedeutung, da sie über das Viel oder Wenig der einzelnen Bestandtheile in der Verbindung Aufschluss gibt. Auf diese Fragen geben die Färbungsreactionen keine Antwort und deshalb gebraucht man sie nur zu Controlversuchen. Die Fragen, welche wir stellen, werden entschieden, indem wir die Reactionen der Fällung vornehmen, bei denen, nach der Menge des Niederschlages, mit dem Auge die Menge des Bestandtheiles (viel, wenig oder Spuren) bestimmt wird.

Da wir uns von der Nothwendigheit der Anwendung von Fällungsreactionen überzeugt haben, könnnn wir wegen der Aehnlichkeit der Alkalien ohne Combination der Reactionen nicht auskommen.

[1]) Es wird dem Anfänger empfohlen, die Reactionen, welche mit kleiner Schrift gedruckt sind, nicht praktisch zu studiren, da sie blos auf specielle Fälle hinzielen. Deswegen sind derartige Reactionen auch nicht ausführlich beschrieben.

Wenn wir unser Augenmerk auf die in Anwendung zu bringenden Reactionen richten, sehen wir, dass die Weinsäure die Kalium- und Ammoniumsalze ausfällt; Chlorplatin gibt ebenfalls mit Kalium- und Ammoniumverbindungen Niederschläge; pyroantimonsaures Kalium fällt die Natrium- und Ammoniumsalze, wobei wir gleichzeitig bemerken, dass hier als Reagens ein Kaliumsalz angewendet wird. Wie man die Anwendung dieser Reagentien auch variiren mag, so ist es doch unmöglich, dass man, ohne vorher eines der Metalle abgeschieden zu haben, auf dieselben prüft. Die Nothwendigkeit der Entfernung von einem der Metalle ist klar.

Da es, wenn man die oben angeführten Reactionen anwendet, für die Richtigkeit der Analyse gleich ist, welches von den Metallen entfernt wird (wovon sich der Studirende überzeugen muss), so entfernen wir dasjenige, welches sich *am leichtesten* entfernen lässt, d. i. Ammonium. Da man vor allem anderen diese Entfernung vornehmen muss, ist es nöthig, sich zu überzeugen, ob Ammoniumsalze in der zur Analyse gegebenen Lösung vorhanden sind, und folglich ist die erste Operation bei der Analyse die Prüfung auf Ammoniak, durch Abscheidung desselben aus einer besonderen Portion der zu analysirenden Substanz, wie in § 15 angegeben ist. Die besondere Portion muss man deshalb nehmen, damit man zur Abscheidung des Ammoniaks jede Base anwenden kann. Wenn man mit der gesammten Lösung arbeiten wollte, so könnte man nicht Kali oder Natron anwenden, weil man sonst Elemente, die man bei dem folgenden Gange der Analyse aufsuchen soll, hineinbringen würde. Die Anwendung von Aetzbaryt oder Kalk ist wegen der Nothwendigkeit, dieselben wieder zu entfernen, unbequem: sie geben mit Weinsäure und mit pyroantimonsaurem Natrium unlösliche Verbindungen. Alle diese Schwierigkeiten werden umgangen, wenn man behufs Entdeckung des Ammoniums eine besondere Portion verwendet. Diese Manipulation wird in der qualitativen Analyse oft bei analogen Fällen angewendet. Wenn Ammoniak gefunden wird, entfernt man dasselbe, indem man die ursprüngliche Lösung eindampft und den erhaltenen trockenen Rückstand, wie in § 15 angegeben, glüht.

Der geglühte Rückstand wird in einer geringen Menge Wasser gelöst. Da die Ammoniumsalze, wenn sie im trockenen Zustande sind, beim Glühen leicht in Wechselzersetzung mit den Alkalimetallen treten (s. Anhang Nr. 3 bei der ersten Metallgruppe), so kann die nach dem Glühen erhaltene Lösung alle drei möglichen Reactionen zeigen. Eine neutrale Lösung kann erhalten werden, wenn die ursprüngliche Lösung nur gleichnamige Verbindungen, wie z. B. Chlormetalle, schwefelsaure Salze u. s. w., enthielt. Eine alkalische Lösung kann erhalten werden entweder, wenn sich die Alkalisalze unter Bil-

dung von kohlensauren Salzen bei Glühen zersetzten, oder, wenn es neutrale Salze, aber bei Gegenwart von überschüssigem kohlensaurem Ammonium waren. Eine saure Lösung kann schliesslich erhalten werden (ausser bei Gegenwart von freien Säuren oder sauren Salzen) bei Gegenwart einer grossen Menge eines Ammoniumsalzes mit einer nicht flüchtigen Säure (Phosphorsäure, Borsäure u. a.).

Nachdem man die Reaction der Lösung mit Lakmuspapier geprüft und, wenn nöthig, neutralisirt hat, prüft man in einer besonderen Portion behufs Aufsuchung des Kaliums mit Weinsäure, in einer anderen behufs Aufsuchung des Natriums mit pyroantimonsaurem Kalium, und beobachtet dabei die in § 8 und § 14 angegebenen Bedingungen. Die Nothwendigkeit der Trennung der Lösung geht daraus hervor, dass, wenn wir zuerst Weinsäure zur Prüfung auf Kalium genommen hätten, wir nicht pyroantimonsaures Kalium nehmen konnten, da Säuren letzteres zersetzen; umgekehrt: wenn man mit der Prüfung auf Natrium beginnen wollte, so würde durch das pyroantimonsaure Kalium die Möglichkeit genommen sein, auf Kalium zu prüfen, da wir ein Kaliumsalz als Reagens anwendeten. Deshalb ist die Anwendung der Reagentien in getrennten Portionen nothwendig. Mit den erhaltenen Niederschlägen stellt man Controlversuche an, bei denen man die bei den speciellen Reactionen der Metalle angeführten Eigenschaften der Verbindungen benutzt.

Die Systematik des Ganges der Analyse hat sich hieraus ergeben. Wie man sieht, ist eine andere Wahl der Reactionen nicht möglich, es ist sogar nicht möglich, ohne der Richtigkeit der Analyse Abbruch zu thun, die Reihenfolge der Reactionen abzuändern. Der systematische Gang der Analyse ist nicht nur eine praktisch ausgearbeitete Methode der Analyse, er ist das nothwendige Resultat der Eigenschaften der bei den Reactionen aufeinander einwirkenden, sowie der dabei entstehenden Verbindungen. Die Nothwendigkeit richtiger Methoden zu begreifen und zu verstehen, den systematischen Gang auszuarbeiten, bildet eins der Hauptziele, nach denen man bei den praktischen Arbeiten in der analytischen Chemie zu streben hat.

Die Anwendung von Platinchlorid findet bei qualitativen Arbeiten selten statt und wir haben deshalb auch dieses Reagens in dem oben entwickelten systematischen Gang der Analyse nicht mit aufgenommen; es wird nur bei quantitativen Bestimmungen, wie in § 17 angegeben, benutzt. Wir halten es nicht für überflüssig zu erwähnen, dass bei der zweiten Gruppe eine kleine Abweichung im Gange der Analyse, wenn mit den Alkalimetallen zusammen Metalle der zweiten Gruppe in der zu untersuchenden Substanz vorkommen, eintreten wird.

Dem Studirenden ist anzurathen, sich zuerst selbst Gemische darzustellen und, nachdem deren Analyse richtig ausgeführt worden

ist, sein Können an unbekannten Mischungen der Metallsalze der ersten Gruppe zu prüfen.

Quantitative Bestimmungen und Trennungen.

§ 17. I. **Gewichtsbestimmung.** Zur quantitativen Bestimmung der Alkalimetalle (mit Einschluss des Ammoniums) braucht man vorzugsweise die schwefelsauren Salze (vergl. § 10), da mit ihnen leicht der Versuch genau ausgeführt werden kann. Bei Anwendung der Chlormetalle oder salpetersauren Salze zu gleichem Zwecke ist wegen der Eigenschaften dieser Verbindungen eine genaue Bestimmung umständlicher als mit den vorhergenannten. Eine Bestimmung in Gestalt dieser Verbindungen ist nur für Salze leichtflüchtiger Säuren möglich; Salze mit schwerflüchtigen oder feuerbeständigen Säuren verlangen entweder, wie z. B. bei Natrium, ihre Entfernung (sie wird bei den entsprechenden Säuren beschrieben), oder wie bei Kalium und Ammonium, die Bestimmung als Chlorplatinate (nur möglich, wenn die Säure in Alkohol löslich ist). Die Chlorplatinate werden hauptsächlich zur Trennung angewendet. Die kieselfluorwasserstoffsauren Salze, obschon zur Bestimmung tauglich, werden doch fast nie angewendet (ausser bei einzelnen Trennungen); wir beschreiben deshalb die Methode nicht. In den Ammoniumsalzen wird das Ammonium gewöhnlich als Chlorplatinat bestimmt, wo dieses unmöglich, entfernen wir das Ammoniak aus der Verbindung. Die volumetrische Methode der Bestimmung der Alkalimetalle und des Ammoniums ist genau, aber nur in einer beschränkten Zahl von Fällen anwendbar.

Bestimmung des Kaliums und Natriums (zum Theil Ammoniums) in Gestalt von schwefelsauren Salzen. Bei der Analyse werden die Salze des Kaliums (mit den flüchtigen Säuren) in schwefelsaure Salze durch Eindampfen auf dem Wasserbade mit einer zum Verdrängen der anwesenden Säure hinreichenden Menge Schwefelsäure übergeführt. Man muss dabei einen zu grossen Ueberschuss von Schwefelsäure vermeiden, da die Entfernung derselben mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Die stark concentrirte Lösung des sauren schwefelsauren Kaliums oder Natriums bringt man in einen Platintiegel, spült die Schale, in der sich das Eingedampfte befand, mit Wasser nach, und verdampft zur Trockne. Den Ueberschuss der Schwefelsäure entfernt man durch vorsichtiges Erhitzen des oberen Theiles des schräg gestellten und mit einem Deckel bedeckten Tiegels. Zur Beschleunigung der Entfernung der letzten Spuren von Schwefelsäure wirft man in den heissen Tiegel Stückchen von kohlensaurem Ammonium. Gegen das Ende der Operation gibt man starke Hitze (wegen des Fortspringens von schwefelsaurem Kalium muss man sehr vorsichtig sein und muss, während man die trockne Masse dem Glühen aussetzt, den Tiegel zudecken). Die vollständige Vertreibung des Ueberschusses an Schwefelsäure wird durch die Unveränderlichkeit des Gewichtes des Tiegels nach zweimaligem Glühen erkannt.[1]) Alle diese Operationen können sehr bequem in einer Muffel ausgeführt werden, deren Boden zwei Oeffnungen hat: die hintere für die Lampe und die vordere für den Tiegel (Lieben). — Die Bestimmung als Chlormetalle oder salpetersaure Salze wird wie im vorhergehenden Falle

[1]) Die Berechnung der bei der Analyse erhaltenen Werthe auf die Menge der Bestandtheile ist in der IV. Abtheilung enthalten.

ausgeführt, aber das Erwärmen und Glühen verlangt grössere Vorsicht; die salpetersauren Salze werden nur bis zum Schmelzen erhitzt, die Chlormetalle im bedeckten Tiegel bis zur dunkeln Rothgluth. — Es ist auch möglich, das Ammoniak als Chlorammonium zu bestimmen, hierbei hat die Trocknung bei 100° zu geschehen.

Bestimmung des Kaliums und Ammoniums als Chlorplatinate. Die Lösung der Chlormetalle und des Platinchlorids wird fast bis zur Trockne in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft. Die trockne Masse wird mit einem Gemisch von 3 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gespült, gewaschen, bei 100° getrocknet (bis zu constantem Gewicht) und gewogen. Ein Theil des Niederschlages wird hierauf bis 130° erhitzt; den durch das Gewicht bestimmten Verlust berechnet man auf die gesammte Menge des Niederschlages, und zieht ihn von dem ursprünglich erhaltenen Gewichte des Chlorplatinates ab. Genauer ist es, nachdem man das Chlorplatinat getrocknet hat, es durch Glühen zu zersetzen, wobei man, um mechanisches Fortreissen zu verhüten, dasselbe in das Filter einwickelt. Das Glühen bewerkstelligt man sehr vorsichtig (man verkohlt zuerst das Filter und dann verbrennt man es) im Wasserstoffstrome oder indem man Oxalsäure zusetzt. Das Chlorkalium wird mit Wasser weggewaschen, was durch Decantation am besten geht, und das Platin trocknet und wägt man; jeder Theil Platin entspricht zwei Theilen Kalium. Unter den gleichen Bedingungen wird die Bestimmung des Ammoniaks ausgeführt. Beim Glühen des Chlorplatinates des Ammoniums verbleibt reines Platin.

Bei der Bestimmung als Chlorplatinate ist es nothwendig, Chlormetalle zu haben. Die salpetersauren Salze werden durch Eindampfen mit Salzsäure bis zur Trockne und Lösen in Wasser in Chlormetalle übergeführt. Schwefelsaure Salze werden, unter Vermeidung jeglichen Ueberschusses, mit Chlorbaryumlösung in Chlormetalle übergeführt. Bei Gegenwart von salpetersauren und schwefelsauren Salzen führt man dieselben zuerst durch Behandeln mit Schwefelsäure ganz in schwefelsaure Salze über, hierauf erst in Chlormetalle.

Die Bestimmung des Ammoniaks durch Ausscheiden desselben aus Verbindungen kann auf sehr verschiedene Weise geschehen. Wir geben einige Methoden an. Bei der Bestimmung des Ammoniaks durch Kochen des Ammoniumsalzes mit Aetzalkalien benutzt man einen Kolben, dessen Gasleitungsröhre mit einem Kühler verbunden wird, welcher wiederum mit einer Vorlage, die mit verdünnter Salzsäure angefüllt ist (wenn das Ammoniak als Chlorplatinat bestimmt werden soll), oder mit titrirter Schwefelsäure (bei der volumetrischen Bestimmung des Ammoniaks, vergl. weiter unten) in Verbindung gebracht wird. Das Ammoniumsalz wird in einem kleinen Glasröhrchen, mit welchem es zusammen mit Aetzkali oder Kalkmilch in den Kolben gebracht wird, abgewogen. Der Kolben wird schnell mit dem Kühler verbunden, das Ammoniak wird beim Kochen gebildet. — Nach der Methode von Schlössing wird die wässrige Lösung des gewogenen Ammoniumsalzes mit Kalkmilch gemischt in eine Glasschale gebracht, welche über eine andere, in der ein bestimmtes Volumen titrirter Schwefelsäure ist, gestellt wird. Beide Gefässe stehen auf einer Platte von mattem Glase und werden mit einer Glocke mit aufgeschliffenem Rande bedeckt. Alle diese Operationen müssen möglichst schnell erfolgen. Die Bildung des Ammoniaks geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und verlangt 40—48 Stunden bis zur Beendigung. Das gebildete Ammoniak wird von der Schwefelsäure vollständig verschluckt, der Ueberschuss desselben (die Menge des Ammoniaks wird aus der Differenz be-

stimmt) wird auf volumetrischem Wege bestimmt (vergl. auch V. Abtheilung, § 145).

§ 18. II. **Volumetrische Bestimmung der Alkalien und des Ammoniaks** (Alkalimetrie). Die Basis der volumetrischen (Titrir-) Analyse der Alkalien bilden Reactionen, bei denen neutrale Salze gebildet werden, wenn Säuren auf die Hydrate der Oxyde und auf kohlensaure Salze der Alkalimetalle einwirken — oder, wie man sagt, Reactionen der Sättigung der Säuren:

$$SH_2O_4 + 2KHO = K_2SO_4 + 2H_2O$$
$$SH_2O_4 + K_2CO_3 = K_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

Wenn man diese Reactionen auf Gewichte der einwirkenden Substanzen überträgt, sieht man, dass 98 Thle. Schwefelsäure fähig sind, 112,2 Thle. Aetzkali oder 138,2 Thle. kohlensaures Kalium zu sättigen — in neutrales schwefelsaures Salz überzuführen. — Wenn man in die Reaction die Natriumverbindungen einführt, würde man 80 Thle. für Aetznatron und 106 Thle. für kohlensaures Natrium auf dieselbe Menge Schwefelsäure erhalten. Für Ammoniak würde man abermals andere Zahlen erhalten. Die Schwefelsäure führt also bei der Einwirkung auf Oxyde oder kohlensaure Salze bestimmte, aber für jedes Metall verschiedene wägbare Mengen der Oxyde oder kohlensaure Salze in neutrales schwefelsaures Salz über. Wenn man z. B. die Anzahl Gramme kennt, welche eine Säure gebraucht, um ein Salz zu bilden, so wissen wir auch bestimmt die ihr entsprechende Menge, d. h. die Anzahl Gramme des Alkalis oder des kohlensauren Salzes, weil diese Zahl zu der anderen in dem gleichen Verhältnisse wie 98 : 112,2, wenn der Versuch mit Schwefelsäure und Aetzkali ausgeführt wurde, steht. Ausser der Lösung der Säure von bestimmter Stärke muss man, um die Analyse mit Aetzalkalien und kohlensauren Salzen ausführen zu können, ein Mittel zum Erkennen des Endes der Reaction haben, d. h. man muss jenen Moment wissen, wo von der einwirkenden Schwefel- oder anderen Säure soviel zugegossen wurde, als zur Bildung des neutralen Salzes nöthig war. Der Moment des Endes der Reaction wird erkannt, indem man als Anzeiger (Indicator) Lakmustinktur benutzt[1]: Die neutralen Salze verändern die violette Farbe des Lakmus nicht, die Alkalien verwandeln dieselbe in blau und die Säuren in roth. Wenn man zu der Lösung des Alkalis, die mit Lakmus blau gefärbt ist, Säure zusetzt, so verändert sich die Farbe so lange nicht, als nicht eine Menge Säure, welche zur Bildung des Salzes nothwendig ist, zugegossen wurde, der kleinste Ueberschuss aber, ein Tropfen, der Säure verwandelt die blaue Farbe in die rothe. Der Moment des Ueberganges der Farbe ist der Moment der Beendigung der Reaction.

Die Concentration titrirter Lösungen der Säuren kann willkürlich sein, sie wird indessen durch die Bedingungen des Versuches bestimmt; zu starke Lösungen erlauben keine Genauigkeit der Analyse und mit zu schwachen ist es unbequem zu arbeiten. Normalschwefelsäurelösung

[1]) Als Indicatoren benutzt man viele Substanzen: Cyanin, Rosolsäure, Santelholzextract, Mesithilenchinon, Alizarin, Fluoresceïn u. a. Wenn man Lakmus benutzt und bei Abwesenheit des Tageslichtes arbeitet, braucht man zur Beleuchtung die gelbe Natriumflamme (indem man ein Stückchen Kochsalz auf einem Platindrahte in den Gasbrenner bringt): die rothe Lösung erscheint bei dieser Beleuchtung farblos, die blaue schwarz.

wird in einem Liter 98 Grm. Säure enthalten: der Titre dieser Lösung ist = 98 Mgrm.; der Titre der $^1/_{10}$-Lösung derselben wird 9,8 Mgrm. sein. Die Bereitung der Normallösungen ist mühsam, die Benutzung derselben aber dort bequem, wo viele Bestimmungen zu machen sind, weil die Berechnung sehr einfach ist. In den Laboratorien benutzt man willkürliche Lösungen der Schwefelsäure, man nimmt eine solche, deren Titre nahezu der Titre der $^1/_{10}$-Lösung, d. h. ungefähr 10 Mgrm. ist. Die Darstellung der titrirten Säurelösungen und die Analyse selbst, die eine Wiederholung dieser Operationen ist, kann verschiedenartig erfolgen. Bei der weiteren Beschreibung werden wir diese Methoden nur im Allgemeinen berühren. Das Specielle, dessen Kenntniss zur Ausführung der Analyse in der Praxis unumgänglich ist, ist in der V. Abtheilung enthalten.

Methode von Gay-Lussac und Mohr. Bestimmung des Titres der Schwefelsäure. Nach der Methode von Gay-Lussac und Mohr wendet man zur volumetrischen Bestimmung der Alkalien Schwefelsäure an. Wir wollen annehmen, dass die Analyse mit einer willkürlichen Lösung Schwefelsäure, welche aber der $^1/_{10}$-Lösung nahe ist, ausgeführt wird. Man wiegt etwa 10,5 Grm. concentrirte Schwefelsäure ab und löst sie in so viel Wasser auf, dass zusammen ein Liter (1000 Ccm.) Lösung erhalten wird. Die concentrirte käufliche Schwefelsäure enthält unbestimmte Mengen Wasser, es ist demnach nothwendig, mit Hilfe von kohlensaurem Natrium, welches durch Glühen von doppeltkohlensaurem Natrium erhalten wird, den Titre durch einen Versuch festzustellen. Nachdem man ungefähr 0,2 Grm. ausgeglühtes kohlensaures Natrium abgewogen hat, löst man dasselbe in Wasser, färbt mit Lakmustinktur und probirt, während man die Lösung kocht, wieviel Cubiccentimeter der Schwefelsäurelösung zur Sättigung nöthig sind, d. h. bis zum Momente des Ueberganges der blauen Farbe in die rothe. Nehmen wir an, die genommenen 0,2 Grm. kohlensaures Natrium hätten 20 Ccm. Säure gebraucht. Weil 106 Grm. kohlensaures Natrium 98 Grm. Schwefelsäure sättigen, so wird nach der Proportion $106 : 98 = 0{,}2 : x$, — x die Menge Schwefelsäure in 20 Ccm., die den verbrauchten 0,2 Grm. kohlensaurem Natrium entsprechende Menge, d. i. 0,1849 Grm., sein. Wenn 20 Ccm. 0,1849 Grm. enthalten, ist in 1 Ccm. = 0,09245 Grm.; man weiss also, dass der Titre der Schwefelsäure = 0,09245 Grm. ist. In der V. Abtheilung sind die praktischen Griffe, welche man bei dem Versuche zur genauen Bestimmung des Titres anwenden muss, beschrieben; hier dagegen genügt es, auf die Ursache eines Fehlers, der der Methode eigen ist, hinzuweisen. Die beschriebene Methode befriedigt nicht eine der zu genauen Bestimmungen nöthigen Bedingungen — der Uebergang der blauen Farbe des Lakmus in die rothe ist nämlich nicht augenblicklich. Die Ursache davon ist die Bildung von Kohlensäure, welche Lakmus dunkelroth färbt, und infolge deren der Uebergang der Farben nicht scharf ist.

Das Zurücktitriren. Mohr verbesserte die angegebene Methode, indem er vorschlug, die Reaction immer zwischen Aetzkali und freier Säure vor sich gehen zu lassen; diese Bedingungen sind dem schnellen Uebergange der Farben am günstigsten. Die Methode des Zurücktitrirens erfordert ausser der Säurelösung noch eine Aetzalkalilösung. Gewöhnlich nimmt man Aetznatron und bereitet davon eine wässrige Lösung von der Stärke, dass 1 Ccm. derselben 1 Ccm. der Schwefelsäurelösung sättigt. Das Verhältniss zwischen den beiden Lösungen wird ganz genau bestimmt. Wenn man eine solche Lösung von Aetznatron hat, geht

man zur Bestimmung des Titres der Schwefelsäure über, indem man kohlensaures Natrium abwägt. Wenn man nun die Säure zufliessen lässt, richtet man nicht sein Augenmerk auf den Uebergang der Farben, sondern fügt einen Ueberschuss an Säure hinzu, indem man bis zur rothen Farbe zulaufen lässt. Der Ueberschuss der angewendeten Säure wird mit der ihr entsprechenden Lösung des Aetznatrons ausgemessen. Wenn man z. B. die weiter oben angeführten Zahlen beibehält, so gebrauchten wir zur Sättigung von 0,2 Grm. Na_2CO_3 gerade 20 Ccm. Schwefelsäure, aber 20,5 Ccm. bis zum Erhalten der hellrothen Farbe. Beim Zurücktitriren mit Aetznatron, bis zum Moment des Ueberganges der rothen Farbe in die blaue, wurden 0,8 Ccm. gebraucht; zur Sättigung von 0,2 Grm. Na_2CO_3 wurden demnach nicht 20 Ccm. Schwefelsäure, wie beim vorigen Male, sondern 20,5 — 0,8 = 19,7 Ccm. gebraucht. Analog dieser genaueren Zahl wird der Titre der Schwefelsäure entsprechend verändert.

Anmerkung. Die Benutzung der Methode des Zurücktitrirens macht noch eine andere Methode der Bestimmung des Titres, zuerst des Aetznatrons nnd dann der Säure möglich. Nach Mohr wägt man 126 Grm. wasserhaltige Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ (für die $^1/_{10}$-Lösung 12,6 Grm.) ab und löst sie in einem Liter Wasser. Diese normale Lösung der Oxalsäure dient zur Bestimmung des Titres des Aetznatrons. Auf die titrirte Lösung des Aetznatrons kann man dann den Titre irgend einer Säure stellen. Letzteres ist schliesslich nothwendig, weil die Oxalsäure der Eigenschaften ihrer Salze wegen Schwefelsäure und Salpetersäure nicht ersetzen kann.

Bestimmung der Alkalien. Wenn man eine titrirte Säurelösung und eine derselben entsprechende Aetznatronlösung hat, kann zur Bestimmung der Alkalien geschritten werden. Die abgewogene Menge der zu analysirenden Substanz, z. B. Pottasche, Soda u. s. w., wird in Wasser gelöst, die Lösung wird sodann mit Lakmus gefärbt und, indem man die Methode des Zurücktitrirens anwendet, bestimmt, wieviel Säure zur Sättigung gebraucht wird. Die Berechnung ist sehr einfach; nehmen wir an, die Menge des kohlensauren Natriums in der käuflichen Soda werde mit Schwefelsäure bestimmt. Die Menge derselben, x, berechnet man nach der Proportion:

$$98 : 106 = (n\ \text{Ccm.} \times t) : x$$

wo t der Titre der benutzten Säure, n die Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter Säure ist.

§ 19. **III. Trennungen.** Ammonium wird bei der Abscheidung von Kalium und Natrium am besten in einer besonderen Portion bestimmt, indem man es in Ammoniak, ganz unter den in § 17 angegebenen Bedingungen, überführt. Die Bestimmung der Ammoniumsalze aus dem Verluste durch Glühen ist weniger genau und nur bei Beobachtung der folgenden Bedingungen möglich: 1) Alle Salze, sowohl die des Ammoniaks als auch die der Alkalimetalle, müssen an ein und dieselbe Säure gebunden sein. 2) Die Salze müssen bei 100° ohne Verlust von Ammoniak getrocknet sein. Wenn diese Bedingungen beobachtet sind, wird die gesammte Menge der Salze im Platintiegel abgewogen, der bedeckte Tiegel wird anfangs vorsichtig erwärmt, dann aber schwach geglüht. Waren es schwefelsaure Salze, so bleibt ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure, welcher nothwendigerweise entfernt werden muss, was dadurch geschieht, dass man in den Tiegel Stückchen von kohlensaurem Ammonium wirft. Der Gewichtsverlust des Tiegels ist der Menge der Ammoniumsalze entsprechend.

Kalium und Ammonium von Natrium als Chlorplatinate. Die Bedingungen sind dieselben wie bei der Bestimmung in § 17. Man muss Ueberschuss von Platinchlorid anwenden. Beim Auswaschen mit Alkohol und Aether muss die Lösung gelb sein, eine farblose Lösung sagt uns, dass zu wenig Platinchlorid angewendet wurde; in diesem Falle ist deshalb ein Fehler möglich, weil nicht alles Natrium in Chlorplatinat überging und das in Alkohol unlösliche Chlornatrium bei dem Chlorplatinat des Kaliums und Ammoniums verblieb. Wenn man die Menge der Chlormetalle oder der schwefelsauren Salze kennt, von denen nach dieser Methode das Natrium abgeschieden wurde, so wird die Menge des Natriums aus der Differenz bestimmt, da directe Methoden zur Bestimmung des Natriums in diesem Falle sehr umständlich sind.

Kalium von Natrium. Indirecte Bestimmung (vergl. § 3). Die indirecten Bestimmungen können sehr verschiedenartig ausgeführt werden. Bei den Alkalimetallen bestimmt man gewöhnlich die Summe der schwefelsauren Salze oder der Chlormetalle und hierauf die Menge der Schwefelsäure im ersteren, die Menge des Chlors im zweiten Falle. Die Bestimmungen der Schwefelsäure und des Chlors werden an den betreffenden Stellen betrachtet werden. Diese zwei Werthe sind zur Berechnung der Menge des Kaliums und Natriums hinreichend. Nehmen wir ein Beispiel der indirecten Bestimmung des Kaliums und Natriums mit Hilfe der Chlorverbindungen: Möge x Chlorkalium, y Chlornatrium sein. Wir bestimmen die Summe derselben, a.

$$x + y = a \,.\, (1)$$

Das Moleculargewicht des Chlorkaliums ist 35,5 + 39,1 = 74,6. Das Moleculargewicht des Chlornatriums ist 35,5 + 23 = 58,5. Die Menge des Chlors im Chlorkalium ist $= \frac{35,5}{74,6} = 0,47588$; im Chlornatrium $= \frac{35,5}{58,5} = 0,60683$. Die Menge x des Chlorkaliums enthält x . 0,47588 Chlor und die Menge y des Chlornatriums y . 0,60683 Chlor. Weil die Menge des Chlors bekannt ist, ihr Gewicht möge b sein, so ist

$$x \,.\, 0,47588 + y \,.\, 0,60683 = b \;(2.)$$

Wenn man in der zweiten Gleichung für y setzt a — x, hat man

$$x \,.\, 0,47588 + (a - x) \,.\, 0,60683 = b$$

$$x \,.\, (0,60683 - 0,47588) = a \,.\, 0,60683 - b$$

$$x = \frac{a \,.\, 60683 - b}{0,131} = 4,632\, a - 7,63\, b = \text{der Menge des Chlorkaliums.}$$

Die Menge des Chlornatriums findet man, indem man das erhaltene von der Summa a der Chlormetalle abzieht. — Um die richtigen Bedingungen für die indirecte Bestimmung deutlicher zu machen, werden wir vorläufig keine Schlüsse aus der dargelegten Methode der Berechnung ziehen, sondern weisen auf die Möglichkeit eines anderen Weges der Berechnung hin, indem wir wieder die Summe der Chlormetalle a, die Menge des in ihnen enthaltenen Chlors b nennen. Wenn wir die Menge des Chlors, b, ganz auf Chlorkalium berechnen nach der Proportion 35,5 : 74,6 = b : x, erhalten wir die Zahl c, die grösser ist als das Gewicht a der zur Analyse genommenen Chlormetalle, weil das Moleculargewicht des Natriums kleiner als das des Kaliums ist. Der Unterschied c — a steht zur Menge des Natriums in demselben Verhältniss, in dem 16,1 der Unterschied zwischen den Moleculargewichten der Chlormetalle (74,6 — 58,5), zu dem Moleculargewicht des Chlornatriums steht. Nach der Proportion 16,1 : 58,5 = c — a : x, ist x die Menge des Chlornatriums in der Ver-

bindung. Die angeführten Methoden der Berechnung geben Daten zur Beurtheilung der Methode der indirecten Bestimmung. Die Berechnung auf die erste Art weist zum mindesten auf die Nothwendigkeit genauer Arbeit hin, weil ein Fehler, der bei der Bestimmung der Summe der Salze gemacht wird (wir bleiben wieder bei dem Beispiel der Chlorverbindungen), bei der Schlussrechnung fast 5 mal, und ein Fehler bei der Bestimmung des Chlors fast 8 mal vergrössert wird. Die Fehler können zufälligerweise ausgeglichen werden, jedenfalls ist es aber nicht möglich, völlig genaue Zahlen bei der indirecten Analyse zu erhalten. Die zweite Art der Berechnung zeigt, welche Bedingungen für die Richtigkeit der indirecten Analyse die günstigsten sind. Der Unterschied c — a wird bei genauer Arbeit am richtigsten bestimmt, wenn er am grössten ist. Der grösste Unterschied ist nur möglich, wenn die zu trennenden Metalle sich in Quantitäten befinden, bei denen auf ein Molecül des einen ein Molecül des anderen kommt. Nur unter diesen oder ähnlichen Bedingungen ist die Methode der indirecten Bestimmung zu benutzen. Wenn dagegen die Mengen der zu bestimmenden Metalle sehr verschieden sind, so wird der Unterschied c — a sehr klein, die Bedingungen zu dessen genauer Bestimmung werden immer ungünstiger und weil bei der Schlussrechnung der Fehler fast 4 mal $\left(\frac{58,5}{16,1}\right)$ vergrössert wird, ist es augenscheinlich, dass in diesen Fällen die indirecte Bestimmung zu groben Fehlern führen kann, und deshalb nicht gebraucht werden soll. — Die Berechnung geschieht ähnlich der weiter oben angegebenen, wenn zur indirecten Bestimmung die schwefelsauren Salze genommen wurden oder wenn die Chlormetalle in salpetersaure Salze übergeführt wurden u. s. w. — Die Praxis lehrt, dass es am genauesten ist, die Summe der Chlormetalle und die Menge des in ihnen enthaltenen Chlors zu bestimmen; indirecte Bestimmungen mit schwefelsauren Salzen sind in der Regel lange nicht so genau.

Anhang.

1.

Rubidium, Cäsium, Lithium.

Rubidium, Rb = 85,4. Cäsium, Cs = 133.

§ 20. **Reactionen der Salze des Rubidiums und Cäsiums.** Die Alkalimetalle werden in der Natur immer (theils in Mineralien, wie z. B. im Lepidolith, theils in Quellen) von sehr kleinen Mengen Rubidium und Cäsium begleitet. Nur in dem Mineral Pollux (Thonerdesilicat mit Cäsium) findet sich eine bedeutende Menge Cäsium. Diese Metalle und ihre Verbindungen zeigen grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Alkalimetalle. Die sauren weinsauren Salze sind ebenfalls schwer löslich (das Cäsiumsalz leichter als das des Kaliums). Die Chlorplatinate werden beim Fällen mit Platinchlorid als gelbe Niederschläge erhalten, sie sind weniger löslich als das Kaliumchlorplatinat. Die Aufsuchung geschieht durch die Spectralanalyse der Flamme, welche durch ihre Salze gefärbt wird. Diese Metalle können jetzt nur durch das Spectroskop

von anderen Alkalimetallen unterschieden werden. (Die Beschreibung ihres Spectrums siehe III. Abtheilung). Die Salze des Rubidiums färben die Flamme violett; die Salze des Cäsiums blau-violett. Genaue Methoden ihrer Trennung von einander sowie von Kalium sind nicht bekannt. Die Darstellung der Salze des Rubidiums und Cäsiums gründet sich auf die von den analogen Salzen des Kaliums verschiedene Löslichkeit ihrer Salze.

Darstellung der Salze des Rubidiums und Cäsiums. Zur Trennung von den übrigen Metallen (z. B. aus den Mutterlaugen der Quellen oder aus Lepidolith) werden die zurückgebliebenen Alkalimetalle mit Platinchlorid ausgefällt. Beim methodischen Auslaugen mit Wasser bleibt infolge der verschiedenen Löslichkeit der Chlorplatinate (100 Thl. Wasser lösen bei 100° 5,13 Kaliumplatinchlorid, 0,64 Rubidiumplatinchlorid und nur 0,077 Cäsiumplatinchlorid) genügend reines Chlorplatinat des Rubidiums und Cäsiums zurück, welches durch Glühen in die Chlormetalle übergeführt wird. An Stelle der Chlorplatinate benutzt man auch die Alaune zur Abscheidung (Kaliumalaun ist weniger löslich und krystallisirt zuerst). Die Entfernung der Kaliumsalze wird durch Anwendung des Spectroskopes erkannt. Was die Abscheidung des Cäsiums und Rubidiums nach dem früheren Verfahren anlangt, so ist dieselbe auf die Löslichkeit des kohlensauren Salzes des Cäsiums in Alkohol gegründet (Unlöslichkeit des Rubidiumsalzes); jetzt zieht man die Ausfällung des Cäsiums in Gestalt der doppelten Chlorverbindung mit Chlorantimon, $CsSbCl_4$ vor. Diese Verbindung des Cäsiums ist in starker Salzsäure (ebenso in Verbindungen des Ammoniaks) unlöslich, während das Rubidium löslich ist. Diese letztere Reaction kann man als qualitative Reaction zur Aufsuchung des Cäsiums in Gemischen mit Rubidium benutzen. Beim Glühen dieses Chlorantimonsalzes mit Chlorammonium wird Chlorcäsium erhalten.

Lithium, Li = 7.

Reactionen der Lithiumsalze. Lithium ist gleichfalls ein Begleiter der Alkalimetalle (hauptsächlich in den Mineralien Lepidolith, Spodumen, Petalit, Triphilin). Das zugänglichste lithiumhaltige Mineral ist der Lepidolith (Lithionglimmer). Seinem chemischen Character nach bildet das Lithium den Uebergang von den Alkalimetallen zu den Metallen der 2. Gruppe. Wie schon früher bemerkt wurde, ist das saure weinsaure Salz des Lithiums leicht in Wasser, und das Chlorplatinat auch in Alkohol und Aether löslich. Die Schwerlöslichkeit des Lithiumoxydes, der kohlensauren und phosphorsauren Salze in Wasser ist hauptsächlich characteristisch für das Lithium. — Das kohlensaure Lithium wird durch kohlensaures Natrium aus concentrirten Lösungen in der Kälte gefällt und bildet einen weissen Niederschlag. Das phosphorsaure Salz $Li_3PO_4 + aq$ wird als weisser krystallinischer Niederschlag beim Kochen mit phosphorsaurem Natrium gefällt. Dieses Salz, sowie die Löslichkeit der Chlor- und salpetersauren Salze in Alkohol und Aether wird zur Abscheidung des Lithiums von den Alkalien benutzt. — Die Färbung der Flamme ist carminroth — sie ist eine sehr characteristische Reaction auf Lithium. Die Anstellung des Versuches auch in nicht flüchtigen Verbindungen des Lithiums (z. B. im Lepidolith) und die Unterscheidung von der Kaliumflamme, vergl. § 11 und 12. Das Spectrum des Lithiums ist in der III. Abtheilung beschrieben.

Die quantitative Bestimmung des Lithiums geschieht als phosphor-

saures Salz. Die Lösung des Lithiumsalzes wird mit phosphorsaurem Natrium zur Trockne verdampft, indem man durch Zusatz von Aetznatron alkalische Reaction bewirkt. Die Masse wird in einer möglichst kleinen Menge Wasser gelöst, mit dem gleichen Volumen Ammoniak versetzt und 2 Stunden ruhig stehen gelassen. Waschen mit ammoniakakalischem Wasser. — Die Trennung des Lithiums vom Kalium erfolgt nach derselben Methode. Zur Trennung von Natrium und Kalium stellt man die trocknen salpetersauren Salze dar und behandelt sie mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, in dem sich das Lithiumsalz löst.

2.

Analyse der Verbindungen der Alkalimetalle, welche in der Natur vorkommen. Kalium und Natrium sind in der Natur sehr verbreitet. Hauptsächlich als complicirte Verbindungen, deren Analyse weiter unten genauer betrachtet werden soll. So findet sich in den Silicaten ebensowohl Kalium (Feldspath, Glimmer) als auch Natrium (Albit, Labrador), ausserdem sind diese Metalle in den Producten der fortschreitenden Zersetzung der Gebirgsarten enthalten. Kalium findet sich so in den Thonen, im Erdboden, in der Pflanzenasche. Die Analysen dieser zusammengesetzten Substanzen werden weiter unten betrachtet werden (bei den Silicaten). Das Meerwasser enthält vorzugsweise Chlornatrium, aber auch in geringer Menge Kalium. Aus dem Meerwasser wurden die Steinsalzlager gebildet. In Stassfurt findet sich in den oberen Schichten des Steinsalzes eins der wenigen einfachen Mineralien des Kaliums, der Karnallitt $KMgCl_3$. Alle diese Verbindungen sind in Wasser löslich und können deshalb nach der bei der ersten Gruppe der Metalle (vergl. IV. Abtheilung) angegebenen Methode analysirt werden. Die Analyse des Kryolits $Na_2(Al_2)Fl_8$ ist beim Fluor angeführt (II. Abtheilung).

3.

Anwendung der Alkalimetalle bei der Analyse. Die Löslichkeit der Oxydhydrate und der Salze der Alkalimetalle in Wasser bedingt ihre öftere Anwendung bei der Analyse, zur Hervorbringung in Wasser unlöslicher Verbindungen (Oxyde und Salze) der anderen Metalle. Man bewirkt die Reaction durch Doppelzersetzung, z. B.:

$$CuSO_4 + 2KHO = Cu(HO)_2 + K_2SO_4$$
$$ZnSO_4 + K_2CO_3 = ZnCO_3 + K_2SO_4$$

Was die Reaction der Aetzalkalien anlangt, so bemerken wir, dass bei der Ausfällung der Oxyde bei jenen Metallen, welche in Verbindung mit dem Alkali treten, das gebildete Oxyd sich im Ueberschuss des Aetzalkalis löst, indem es eine in Wasser lösliche Verbindung bildet, z. B.:

$$2KHO + (Al_2)(HO)_6 = K_2(Al_2)O_4 + 4H_2O$$

Zu jenen Oxyden gehören folgende: $(Al_2)O_3$, $(Cr_2)O_3$, ZnO, PbO, SnO, SnO_2, Sb_2O_3, Sb_2O_5, Au_2O_3, PtO_2. Die angeführten Reactionen der Aetzalkalien und der kohlensauren Salze können auch zu anderen Zwecken dienlich sein: aus unlöslichen Salzen irgend welcher Säure lösliche Salze (der Alkalimetalle) zu erhalten, z. B.:

$$SrSO_4 + K_2CO_3 = SrCO_3 + K_2SO_4$$

Es wird deshalb das unlösliche Salz entweder mit der Lösung des kohlensauren Alkalis behandelt, oder es wird mit ihm geschmolzen. Durch Kochen in wässriger Lösung werden z. B. die in Wasser unlöslichen schwefelsauren Salze des Ba, Sr, Ca, die unlöslichen Salze der Oxalsäure und die Chlor-, Jod- und Brommetalle zersetzt. Durch

Schmelzen werden die Silicate der phosphorsauren, borsauren Salze, die Schwefelmetalle u. s. w. zersetzt. In letzterem Falle nimmt man ein Gemisch von kohlensaurem Kalium und Natrium, welches leichter als kohlensaures Natrium allein schmilzt. Das Natriumsalz wird bei allen Reactionen wegen seiner grösseren Reinheit dem Kaliumsalze vorgezogen. Seltener werden die kohlensauren Salze zur Bildung von Elementen (z. B. Quecksilber) angewendet, bisweilen in Gemeinschaft mit Kohle (Kupfer) oder mit Cyankalium (Wismuth, Zinn, Arsen, Antimon). Die Anwendung des Bertholletsalzes ($KClO_3$), sowie der salpetersauren Salze als Oxydationsmittel ist bei den entsprechenden Säuren beschrieben. Die übrigen Salze der Alkalimetalle, die fast alle in Wasser löslich sind, werden zur Darstellung in Wasser unlöslicher Salze oder anderer Mealle angewendet.

Da das Ammoniak und das kohlensaure Salz desselben grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Alkalimetalle zeigen, werden dieselben oft als Ersatz des Alkalis oder kohlensauren Salzes angewendet, besonders bei quantitativen Arbeiten, wegen der Leichtigkeit, sie rein zu erhalten, und durch Glühen zu entfernen. Mit der Flüchtigkeit der Ammoniumsalze ist deren Benutzung bei der Analyse verknüpft, auf die wir in der Folge zurückkommen werden. Bei der Bestimmung der Alkalimetalle als schwefelsaure Salze (vergl. § 17) wendet man kohlensaures Ammonium an, welches, da es zum Theil zersetzt wird, leicht das saure Salz in neutrales überführt. Dabei wird schwefelsaures Ammonium gebildet, welches ebenfalls leicht flüchtig ist:

$$2KHSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_3 + CO_2 + H_2O$$

Das kohlensaure Ammonium führt bei höherer Temperatur leicht die Oxyde einiger Metalle (der II. Gruppe) in kohlensaure Salze über (vergl. Bestimmung des Kalkes):

$$CaO + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

Zu demselben Zwecke und unter gleichen Verhältnissen werden noch einige andere Ammoniumsalze, z. B. $(NH_4)NO_3$, zur Ueberführung des basisch salpetersauren Salzes des Magnesiums in neutrales u. s. w., angewendet. — Wir erwähnen noch die Bedeutung des Schwefelammoniums zur Ausfällung der Schwefelmetalle und die Fähigkeit desselben, in Wasser lösliche Sulfosalze mit den Schwefelverbindungen des Goldes, Arsens, Antimons, Zinns, Platins u. s. w. zu bilden.

Zweite Gruppe der Metalle.

Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum.

§ 21. Die Löslichkeit der Schwefelverbindungen, die Unlöslichkeit der kohlensauren und phosphorsauren Salze in Wasser, characterisiren diese Metallgruppe. Phosphorsaures Natrium als das gewöhnlichste lösliche Salz der Phosphorsäure oder kohlensaures Ammonium sind die allgemeinen Reagentien dieser Gruppe.

Die zu betrachtende Metallgruppe umfasst Metalle von verschiedenen Eigenschaften; der chemische Character des Magnesiums ist ein anderer

als der der drei übrigen Metalle. Das Magnesium gehört zur chemischen Gruppe des Zink, Cadmium u. a. Indem ich mir vorbehalte, mich weiter unten zu den Eigenschaften der einzelnen Metalle zu wenden, weise ich hier auf die Unterschiede, von denen übrigens einige progressiv geebnet werden, hin. Die Löslichkeit der Oxydhydrate ist beim Baryum am grössten, und nimmt stufenweise ab bei Strontium und Calcium bis zu dem fast unlöslichen Oxyde des Magnesiums. Die schwefelsauren und chromsauren Salze des Magnesiums sind leicht löslich, die Löslichkeit verringert sich bei den Calcium- und Strontiumsalzen und schwefelsaures und chromsaures Baryum sind löslich. Die kohlensauren Salze bilden bezüglich der Leichtigkeit, ihre Kohlensäure abzugeben, dieselbe Reihe: von der ungemein leichten Zersetzbarkeit des Magnesiumsalzes zu der fast vollkommenen Beständigkeit des Baryumsalzes bei Weissglühhitze. Die salpetersauren Salze und die Chlormetalle sind insgesammt leicht in Wasser löslich.

Bestimmung der Untergruppen. Magnesium unterscheidet sich scharf von den anderen drei Metallen durch seine Fähigkeit, mit den Ammoniumsalzen lösliche Doppelsalze zu bilden. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen im Allgemeinen, z. B. bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak, fällt kohlensaures Ammonium kohlensaures Magnesium nicht aus. Diese wichtige Reaction wird beim Magnesium näher betrachtet; auf sie ist die Eintheilung dieser Gruppe in Untergruppen gegründet. Wenn wir die allgemeine Erklärung, die weiter oben für diese Gruppe gegeben wurde, beibehalten, gestalten sich die Definitionen der Untergruppen folgendermassen:

1. Untergruppe: Baryum, Strontium, Calcium. Sie werden durch kohlensaures Ammonium als kohlensaure Salze bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak gefällt.

2. Untergruppe: Magnesium, wird durch kohlensaures Ammonium bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak nicht niedergeschlagen, da es lösliche Ammonium-Magnesium-Doppelsalze bildet.

Anmerkung. Die Reactionen, welche beim Studium dieser Metallgruppe angewendet werden, werden grösstentheils in Probirgläsern angestellt, aber die Untersuchung der erhaltenen Verbindungen ist in vielen Fällen complicirter als bei den Metallen der ersten Gruppe, und verlangt grössere Mannigfaltigkeit der Manipulationen.

Das Ausfällen wird, wenn eine grösse Menge Niederschlag zur Untersuchung erhalten wird, in Gläschen vorgenommen; wenn das Ausfällen mit Kochen der Lösung verbunden ist, so wird es am besten in einer Porzellanschale bewerkstelligt.

Das Filtriren hat den Zweck, die Flüssigkeit von dem unlöslichen Niederschlage abzutrennen. Diese Trennung wird bewerkstelligt, indem man die Flüssigkeit durch das *Filter,* welches aus ungeleimtem Papier besteht, passiren lässt, der Niederschlag bleibt auf demselben zurück. Wenn der Niederschlag zu untersuchen ist, so filtrirt man die Flüssigkeit durch ein glattes Filter. Das glatte Filter wird bereitet durch zweifaches Zusammenbrechen eines runden Abschnittes von Papier. Das Filter wird in einen gläsernen Trichter gesteckt, und so gelegt, dass

auf eine Seite des Trichters drei Lagen Papier kommen, auf die andere Seite aber nur eine. Vor dem Filtriren wird das Filter im Trichter mit Wasser angefeuchtet und das Papier glatt an die Wände des Trichters angedrückt. Der obere Rand des Filters muss wenigstens eine Linie niedriger als der Rand des Trichters sein. Das Faltenfilter kann angewendet werden, wenn nur die Flüssigkeit zu untersuchen ist, da es auf einem Faltenfilter nicht möglich ist, den Niederschlag auszuwaschen. Die Faltenfilter sind bequem zu benutzen, weil die Flüssigkeit schneller als durch ein glattes Filter filtrirt. Die Glastrichter mit den Filtern werden auf einem hölzernen Statife befestigt. Mit dem Filtriren beginnt man nicht eher, als bis sich der Niederschlag völlig gesetzt hat

Das Auswaschen der Niederschläge hat den Zweck, vom Niederschlage den Theil der Flüssigkeit, in welcher die Ausfällung stattfand, zu entfernen. Das Wasser, oder im Allgemeinen die Flüssigkeit, mit welcher das Auswaschen erfolgt, wird in eine sogenannte Spritzflasche gegossen. Beim Auswaschen des Niederschlages wird das Filter mit Wasser angefüllt, und wenn dasselbe abgelaufen ist, fügt man neues hinzu. Das Auswaschen der Niederschläge, eine der wichtigsten Operationen, kann nicht eher als beendigt angesehen werden, als bis man die abgelaufene Flüssigkeit untersucht hat. In der Mehrzahl der Fälle, wenn man unlösliche Niederschläge auswäscht, ist es am einfachsten, um zu sehen, dass das Auswaschen beendigt ist, einen Tropfen des ablaufenden Waschwassers auf einem Platinblech zu verdunsten; das Auswaschen ist beendet, wenn dabei auf dem Platinblech kein fester Rückstand bleibt. Wenn man aber die Prüfung des Filtrates nicht anstellen kann, so beurtheilt man aus der Menge des Waschwassers die Vollständigkeit des Auswaschens Wenn man bei dem Auswaschen die weiter oben angegebene Methode benutzt, so ist in der Mehrzahl der Fälle eine fünfmalige Auffüllung des Filters mit Wasser hinreichend.

Decantation. Wenn der Niederschlag sich in der Flüssigkeit schnell absetzt, so kann das Filtriren durch Abgiessen, durch Decantation, ersetzt werden; hierbei wird direct die Flüssigkeit über dem Niederschlage abgegossen (durch Neigen des Gefässes, oder mit Hilfe des Hebers). Das Auswaschen des Niederschlages erfolgt, indem man in das Gefäss Wasser oder irgend eine andere passende Flüssigkeit giesst, umschüttelt und nach dem Absetzen des Niederschlages wieder abgiesst. Bisweilen wird die Decantation mit der Filtration verbunden.

Erste Untergruppe der zweiten Gruppe der Metalle.

Baryum, Strontium, Calcium.

Die Löslichkeit der Schwefelmetalle, die Unlöslichkeit der kohlensauren und phosphorsauren Salze characterisirt die zweite Gruppe der Metalle. Die erste Untergruppe wird besonders dadurch characterisirt, dass sie mit Ammoniumsalzen keine löslichen Doppelsalze gibt; durch kohlensaures Ammonium werden bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak kohlensaure Salze niedergeschlagen.

Die Metalle dieser Untergruppe zersetzen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie Oxydhydrate bilden. Baryumoxydhydrat

$Ba(HO)_2$ löst sich leicht in Wasser (20 Thl.), Strontiumoxydhydrat schwerer, Calciumoxydhydrat sehr schwer (778 Thl.). Die Oyde sind starke Basen; Baryumoxydhydrat verliert wie Aetzkali sein Wasser selbst beim Glühen nicht; Calciumoxydhydrat verliert Wasser und bildet wasserfreies Calciumoxyd. Alle drei Oxyde besitzen alkalische Reaction. Einige Eigenschaften dieser Metalle wurden bereits am Anfange dieses Paragraphen erwähnt.

Allgemeine Reactionen.

§ 22. Bei dieser Metallgruppe und in noch grösserem Maasse bei den folgenden werden die Reactionen complicirter, die Anwendung der Eigenschaften der Verbindungen zur Analyse mannigfaltiger. Beim Studium der Eigenschaften der Verbindungen müssen wir vorher ihren Werth prüfen, weil nicht alle von gleicher Wichtigkeit sind. Die wichtigsten Reactionen müssen gründlich studirt werden. Die Wichtigkeit einer Reaction wird durch die Anwendung, die sie bei der Analyse erfährt, bestimmt. Die Reactionen werden hauptsächlich zweierlei Art sein: Reactionen der qualitativen Characteristik der Körper und Reactionen der Scheidung ganzer Gruppen oder einzelner Metalle. Die qualitativen Reactionen werden nur so studirt, um sie unter allen Bedingungen anstellen zu können, ohne Sorge zu tragen, dass die ganze Menge der genommenen Verbindung an der Reaction Theil nimmt. Beim Erlernen der Trennungsreactionen ist es dagegen nöthig die Reaction zu Ende zu führen (andernfalls ist das Studium der Scheidungsreactionen vollkommen nutzlos), d. h. dass die gesammte Menge des genommenen Metallsalzes daran Theil nimmt. Bei der vollständigen Trennung muss man sich davon jedesmal durch einen Controlversuch überzeugen. Auf diesem Wege gewinnt der Studirende, abgesehen von der vollständigen Kenntniss der Reactionen, zu der Scheidungsmethode Zutrauen. Bei der zweiten Gruppe der Metalle wird auf den Character der Reaction und, wenn nöthig, auf die Controlversuche hingewiesen. Bei den folgenden Metallgruppen wird es dem Studirenden überlassen werden dies zu thun.

Die schwefelsauren Salze bilden wichtige und characteristische Verbindungen für Baryum, Strontium und Calcium; auf die Eigenschaften dieser Verbindungen ist die Analyse dieser Untergruppe gegründet. Schwefelsäure oder lösliche schwefelsaure Salze sind die characteristischen Reagentien, da sie unlösliche oder in Wasser schwer lösliche schwefelsaure Salze der Metalle Baryum, Strontium und Calcium niederschlagen:

$$Ba\,Cl_2 + H_2\,SO_4 = Ba\,SO_4 + 2\,HCl$$

$$Ba\,Cl_2 + Na_2\,SO_4 = Ba\,SO_4 + 2\,Na\,Cl$$

Schwefelsaures Baryum, schwefelsaures Strontium und schwefelsaures Calcium werden als weisse Niederschläge, welche krystal-

linisch werden, ausgefällt. Die amorphen Niederschläge dieser Verbindungen gehen durch die Poren des Filters hindurch; wenn diese schwefelsauren Salze abfiltrirt werden sollen, so müssen sie aus heisser Lösung ausgefällt werden, müssen Zeit zum Absetzen haben und hierauf erst filtrirt werden. Das Studium der Eigenschaften der schwefelsauren Salze wird unter folgenden Punkten betrachtet:

1. *Löslichkeit in Wasser*. Schwefelsaures Baryum ist in Wasser fast unlöslich (d. h. von Wasser sind etwa 800,000 Thl. nöthig), schwefelsaures Strontium ist schon etwas löslich (7000 Thl. Wasser), schwefelsaures Calcium ist relativ leicht löslich — es erfordert nur 430 Thl. Wasser. Die ungleichmässige Löslichkeit hat zur Folge, dass Schwefelsäure noch Spuren von Baryum erkennen lässt, d. h. wir erhalten auch in sehr verdünnten Lösungen noch einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum. Um Strontium auszufällen muss die Lösung schon stärker sein; sobald mehr als 7000 Thl. Wasser auf je einen Theil Strontium vorhanden sind, wird kein Niederschlag entstehen. Um einen Niederschlag von schwefelsaurem Calcium zu erhalten, muss die Lösung noch stärker sein; in einer Lösung, die mehr als 430 Thl. Wasser enthält, wird kein Niederschlag entstehen. Die abwechselnde Anwendung der Lösungen von schwefelsaurem Strontium und schwefelsaurem Calcium zur Aufsuchung von Baryum und Strontium ergibt sich demnach aus dem Vorhergehenden. Eine Lösung von schwefelsaurem Strontium in Wasser enthält auf einem Theil des Salzes 7000 oder mehr Theile Wasser, und kann deshalb schwefelsaures Baryum aus Baryumsalzen ausfällen; in Strontium- und Calciumsalzen kann kein Niederschlag entstehen: die schwefelsauren Salze derselben sind in derartiger Wassermenge löslich. Eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Calcium enthält 430 oder mehr Theile Wasser, sie fällt deshalb aus Lösungen von Baryum- und Strontiumsalzen [1], schwefelsaure Salze; Calciumsalze werden nicht niedergeschlagen. Die betrachtete Reaction ist nur eine qualitative Reaction, man führt sie folgendermassen aus: wenn man eine Lösung der Metalle der zweiten Gruppe hat, so fügt man zu einer Portion davon eine Lösung von schwefelsaurem Strontium hinzu; die Bildung eines Niederschlages sagt direct die Gegenwart von Baryum an. Wenn kein Niederschlag entstand und demnach Baryum nicht vorhanden ist, so sucht man wieder in einer besonderen Portion mit Gypslösung auf Strontium; bei Gegenwart von Baryum kann man, weil der Gyps schwefelsaures Baryum und schwefelsaures Strontium

[1] Es ist nicht überflüssig zu erwähnen, dass eine Lösung von schwefelsaurem Calcium nicht *schwefelsaures Strontium aus einer Lösung von schwefelsaurem Strontium* ausfällen kann.

niederschlägt, das Strontium nicht unterscheiden und deshalb wird dieser Versuch nicht angestellt. Bei Anstellung dieser Versuche muss man in Betracht ziehen, dass je nach der Concentration der Lösungen die Bildung von Niederschlägen mehr oder weniger Zeit erfordert und dass deshalb zur definitiven Entscheidung der Gegenwart oder Abwesenheit des Baryums oder Strontiums die Proben etwa eine Stunde stehen müssen.

2. *Verhalten zu den Säuren.* In schwachen Säuren sind die betrachteten schwefelsauren Salze unlöslich; es ist dies ein sehr wichtiges Kennzeichen. Die Behandlung mit schwachen Säuren wird als Controlversuch bei schwefelsaurem Baryum angewendet.

3. *Verhalten zu den kohlensauren Salzen der Alkalimetalle.* Wenn man schwefelsaure Salze der Metalle der zweiten Gruppe hat, ist es oft zu Controlversuchen nöthig, sie in irgend ein lösliches Salz, mit dem man die betreffenden Reactionen anstellt, überzuführen. Bei den schwefelsauren Salzen kann dies nicht anders erreicht werden, als dass man sie vorläufig in kohlensaure Salze des Baryums, Strontiums und Calciums überführt. Kohlensaures Kalium führt die schwefelsauren Salze dieser Gruppe vollständig in kohlensaure Salze über,

$$Sr\,SO_4 + K_2\,CO_3 = Sr\,CO_3 + K_2\,SO_4$$

Schmelzen im Tiegel führt sehr schnell zum Ziele. Beim Kochen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium gehen die schwefelsauren Salze des Strontiums und Calciums leicht in kohlensaure Salze über; schwefelsaures Baryum zersetzt sich sehr langsam, man muss die Lösung des kohlensauren Alkalis mehrmals abgiessen und durch neue ersetzen. Zusammen mit der Bildung der kohlensauren Salze der zweiten Gruppe der Metalle wird, wie aus der oben angeführten Gleichung ersichtlich ist, schwefelsaures Alkalisalz gebildet. Letzteres ist die Ursache der Langsamkeit der Reaction auf schwefelsaures Baryum; im folgenden Paragraphen werden wir sehen, dass das kohlensaure Baryum bei der Behandlung mit der Lösung eines schwefelsauren Alkalimetalles umgekehrt in schwefelsaures Baryum übergeht. Das Abgiessen der Lösung hat die Entfernung des schwefelsauren Alkalimetalles zum Zwecke. Der ausgewaschene Niederschlag (der Controlversuch auf die Vollständigkeit des Auswaschens erfolgt, wie weiter unten angegeben) der kohlensauren Salze der Metalle der II. Gruppe löst sich leicht in verdünnten Säuren, vergl. § 23.

Die angegebenen Reactionen finden auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber langsam, statt. Unter diesen Verhältnissen wendet man behufs Ueberführung von schwefelsaurem Strontium oder Calcium kohlensaures Ammonium an. Wenn man öfters umschüttelt, kann man nach 24 Stunden abfiltriren und den Niederschlag auswaschen. Diese Reaction kann zur Trennung des Baryums von Calcium und Stron-

tium benutzt werden. Nach Beendigung dieser Reaction verfährt man weiter wie unten angegeben.

4. *Verhalten zur Lösung eines Gemisches von kohlensaurem und schwefelsaurem Kalium.* Diese wichtige Reaction dient zur Trennung des Baryums von Strontium und Calcium. Die frisch gefällten schwefelsauren Salze der Metalle der zweiten Gruppe werden eine halbe Stunde lang in einer Porzellanschale mit einer Lösung eines Gemisches von kohlensaurem Kalium (1 Thl.) und schwefelsaurem Kalium (3 Thle.) gekocht. Die schwefelsauren Salze des Strontiums und Calciums werden in kohlensaure übergeführt. *Das schwefelsaure Baryum zersetzt sich* bei Gegenwart von schwefelsaurem Kalium *aber nicht.* Bei der Analyse muss man ohne die schwefelsauren Salze vorläufig auszufällen, geradezu mit einer Lösung jenes Gemisches der Alkalisalze aufkochen. Die zu analysirende Lösung darf aber keine freie Säure enthalten (sonst zersetzt sich viel kohlensaures Kalium). Nach der Beendigung der Operation besteht der Niederschlag aus kohlensaurem Strontium und Calcium und schwefelsaurem Baryum. Man filtrirt denselben ab und wäscht ihn mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung der löslichen schwefelsauren Alkalisalze auf dem Filter aus. Das vollständige Auswaschen, die völlige Entfernung der Schwefelsäure muss durch einen Controlversuch nachgewiesen werden, indem man von Zeit zu Zeit das Waschwasser mit Chlorbaryum prüft. Nach dem Auswaschen behandelt man den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses derselben. Die kohlensauren Salze des Calciums und Strontiums sind in Salzsäure löslich und werden in Chlormetalle übergeführt, schwefelsaures Baryum löst sich nicht. Man filtrirt abermals durch ein kleines Filter: im Filtrat hat man Strontium und Calcium aufzusuchen. Mit dem ausgewaschenen Niederschlage von schwefelsaurem Baryum stellt man Controlversuche an, indem man ihn nach 3. in lösliches Baryumsalz überführt und die speciellen Reactionen durchprobirt.

Der Controlversuch der vollständigen Entfernung des Baryums wird mit der erhaltenen Lösung von Chlorstrontium und Chlorcalcium angestellt; man nimmt einen Theil dieser Lösung und wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Strontium hinzufügt, darf kein Niederschlag von schwefelsaurem Baryum gebildet werden.

5. *Verhalten zur Lösung von schwefelsaurem Ammonium. Reaction zur Trennung des Strontiums vom Calcium.* In einem grossen Ueberschusse einer Lösung von schwefelsaurem Ammonium (welche auf 1 Thl. Salz 4 Thle. Wasser enthält) löst sich bei einstündigem Kochen oder bei 12stündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur schwefelsaures Calcium; schwefelsaures Baryum und Strontium verändern sich aber nicht. Mit dem Niederschlage von schwefel-

saurem Strontium wird die Operation wiederholt und dann mit schwefelsaurem Ammonium ausgewaschen. Bei der Analyse nimmt man gewöhnlich eine eingedampfte Lösung der Calcium- und Strontiumsalze, wie solche bei der vorhergehenden Reaction erhalten wurde. Aus der Lösung in schwefelsaurem Ammonium wird das Calcium mit oxalsaurem Ammonium als oxalsaures Calcium ausgefällt (die eigentliche Trennung des Calciums vom Strontium; bei Gegenwart von Baryum ist die quantitative Trennung so nicht genau). Der Controlversuch auf die Vollständigkeit der Trennung wird so angestellt, dass man den Niederschlag so lange mit schwefelsaurem Ammonium behandelt, als oxalsaures Ammonium im Filtrate noch einen Niederschlag gibt. Die Controlversuche auf schwefelsaures Strontium sind nach § 25 anzustellen.

Die Theorie dieser Reaction ist die, dass das schwefelsaure Calcium mit dem schwefelsauren Ammonium ein lösliches Doppelsalz $CaSO_4(NH_4)_2SO_4$ bildet, welches nur in einer Lösung von schwefelsaurem Ammonium stabil ist, von Wasser aber in die beiden Componenten zerlegt wird.

Wird eine sehr concentrirte Lösung eines Calcium- oder Strontiumsalzes mit einem Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammonium (200 Grm. $(NH_4)_2SO_4$ und 30 Grm. $(NH_4)_2C_2O_4$ in einem Liter Wasser) gefällt, so ist alles Strontium als schwefelsaures und alles Calcium als oxalsaures Salz im Niederschlage. Wird dieser Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure behandelt, so geht Calciumoxalat in Lösung, während schwefelsaures Strontium auf dem Filter bleibt.

§ 23. **Die kohlensauren Salze.** Reaction der Trennung der I. Untergruppe der II. Gruppe von der I. Gruppe der Metalle. — Die kohlensauren Salze des Baryums, Strontiums und Calciums werden bei der Fällung als weisse amorphe Niederschläge erhalten, die bei längerem Stehen unter Wasser krystallinisch werden. Sie lösen sich leicht, unter Entbindung von Kohlensäure in Säuren, die mit diesen Metallen lösliche Salze geben; z. B. in Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure:

$$BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

Unlöslich in Wasser, lösen sich die kohlensauren Salze doch sehr merklich in Wasser, welches Kohlensäure enthält. Die löslichen schwefelsauren Salze führen kohlensaures Baryum in schwefelsaures über, aber die Salze des Strontiums und Calciums werden, ausgenommen durch schwefelsaures Ammonium, nicht verändert (vergl. § 22).

Wir gehen jetzt zur Betrachtung der Anwendung dieser Verbindungen zur Trennung von den Metallen der I. Gruppe über. Zur Fällung wendet man kohlensaures Ammonium an, weil man das Kalium- oder Natriumsalz nicht zur Trennung nehmen kann, das Ammoniumsalz aber, wie wir wissen, leicht von den Verbindungen der

Alkalimetalle entfernt werden kann. In den Laboratorien hat man nicht das neutrale Salz, da dasselbe in wässriger Lösung in Ammoniak und saures kohlensaures Salz zerlegt wird. Das käufliche Salz enthält 1 1/2 saures Salz $4NH_4 . O\,3CO_2$ und das saure Salz $(NH_4O) . HCO_3$. Bei der Ausfällung der Metalle der II. Gruppe wird bei Anwendung des sauren Salzes freie Kohlensäure gebildet:

$$2\,(NH_4)HCO_3 + Ba\,Cl_2 = Ba\,CO_3 + 2\,NH_4\,Cl + CO_2 + H_2\,O$$

Die Möglichkeit der Lösung der kohlensauren Salze des Baryums, Strontiums und Calciums, infolge der Bildung freier Kohlensäure, wendet man dadurch ab, dass man die Fällung in schwach erwärmter Lösung und bei Gegenwart von freiem Ammoniak bewerkstelligt. Zur vollständigen Ausfällung ist einige Zeit erforderlich; die Fällung ist vollständig bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen, besonders Chlorammonium.

Der Controlversuch der vollständigen Ausfällung besteht darin, dass man beim Filtriren der kohlensauren Salze zum Filtrate von Neuem kohlensaures Ammonium hinzufügt, wobei kein Niederschlag entstehen darf.

Für die qualitative Analyse sind folgende Salze der Metalle der zweiten Gruppe weniger wichtig:

Die phosphorsauren Salze. $Ba_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$ werden bei der Fällung mit der Lösung eines phosphorsauren Salzes erhalten. Es sind weisse amorphe Niederschläge, die in Mineralsäuren und Essigsäure löslich, in Wasser aber unlöslich sind.

Chlormetalle und salpetersaure Salze. Das Verhalten dieser Salze zu Alkohol ist bemerkenswerth.

$Ba\,Cl_2$	unlöslich.	$Sr\,Cl_2$	löslich.	$Ca\,Cl_2$	löslich.
$Ba\,(NO_3)_2$		$Sr\,(NO_3)_2$	unlöslich.	$Ca\,(NO_3)_2$	

Diese Reactionen können zur Trennung der Metalle dieser Untergruppe angewendet werden (sie werden bei der quantitativen Analyse angewendet), aber weil die Trennung bei Anwendung des Alkohols nur dann erfolgen kann, wenn das Wasser vollständig entfernt worden ist (vollkommen entwässerter Alkohol, vollkommen trockene Salze; arbeiten möglichst ohne Zutritt feuchter Luft), und man bei der qualitativen Analyse andere Methoden der Trennung hat, ist es besser, sie nicht anzuwenden.

Reactionen der Flammenfärbung. Diese Reactionen sind bei den einzelnen Metallen beschrieben.

Specielle Reactionen.

Baryum. Ba = 137.

§ 24. **Reactionen der Baryumsalze.** Ein grosser Theil der Baryumsalze ist in Wasser unlöslich. Die unlöslichen Salze, mit Ausnahme der schwefelsauren und kieselfluorwasserstoffsauren Salze, lösen sich in verdünnten Säuren. Es muss jedoch auf die schwierige Löslichkeit des Chlorbaryums in *Salzsäure*, des salpetersauren in Salpetersäure hingewiesen werden. Dies bezieht sich besonders auf das salpetersaure Baryum, welches sich niederschlägt, wenn zu seiner oder

im allgemeinen zur Lösung eines Baryumsalzes starke Salpetersäure hinzugefügt wird. Chlorbaryum und salpetersaures Baryum sind in Alkohol unlöslich.

Schwefelsaures Baryum fällt als weisser feinkörmiger Niederschlag aus, wenn Baryumsalze mit verdünnter Schwefelsäure, oder der Lösung eines schwefelsauren Salzes versetzt werden. Eine Lösung von schwefelsaurem Strontium fällt nach Verlauf einiger Zeit ebenfalls die Salze des Baryums; ebenso die Lösung des schwefelsauren Calciums (§ 22. 1). Schwefelsaures Baryum ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich: beim Kochen mit kohlensaurem und schwefelsaurem Kalium geht es nicht in kohlensaures über (§ 22. 4.); es löst sich nicht in schwefelsaurem Ammonium (§ 22. 5). Die Ueberführung in kohlensaures Salz ist in § 22. 3. beschrieben. Bei der Analyse wird Baryum als schwefelsaures Salz erhalten: dasselbe wird wie angegeben in kohlensaures Salz übergeführt, das gut ausgewaschene kohlensaure Salz wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mit der Lösung die im Folgenden beschriebenen speciellen Reactionen des Baryums angestellt.

Kohlensaures Baryum. Die kohlensauren Salze der Alkalimetalle und des Ammoniums fällen aus Baryumsalzen einen weissen amorphen Niederschlag von kohlensaurem Baryum. Die Fällung geschieht bei geringem Erwärmen (vergl. § 23). Es löst sich nicht in Wasser, aber in verdünnten Säuren; etwas löslich ist es auch in Chlorammonium.

Kieselfluorbaryum, $BaSiFl_6$, ist schwer löslich in Wasser (ungefähr in 4000 Thl.). Kieselfluorwasserstoffsäure fällt dieses Salz als krystallinischen sich schnell am Boden absetzenden Niederschlag, aus verdünnten Lösungen fällt es erst nach einiger Zeit aus. Es ist vollkommen unlöslich in Alkohol. Die Salze des Strontiums und Calciums sind in Wasser gut löslich (Trennung des Baryums vom Strontium und Calcium, vergl. § 29 a).

Chromsaures Baryum $BaCrO_4$ fällt durch chromsaures Kalium als gelber Niederschlag. Er löst sich in Salpetersäure, und wird beim Neutralisiren der Säure wieder ausgeschieden (s. § 23). Die chromsauren Salze des Strontiums und Calciums sind löslich. Wegen der Schwerlöslichkeit des Strontiumsalzes werden dieselben aber nicht zur Trenung gebraucht.

Flammenfärbung. Die flüchtigen Salze des Baryums, z. B. Chlorbaryum, salpetersaures Baryum, färben die farblose Flamme (des Alkohols oder Gases) mit gelblichgrüner Farbe. Das phosphorsaure Salz zeigt direct diese Reaction nicht; man befeuchtet es mit Salzsäure oder schmilzt es vorerst mit kohlensaurem Natrium zusammen. Der Versuch wird so wie er bei den Alkalimetallen be-

schrieben ist angestellt (§ 11). Grünes Glas lässt die Strahlen der gefärbten Flamme mit blauer Farbe durch. Das Spectrum dieser Flamme ist in der III. Abtheilung § 136 angegeben. Wegen der anderen zahlreichen Reactionen wird dieselbe selten zur Aufsuchung des Baryums angewendet.

Strontium. Sr = 87,5.

§ 25. **Reactionen der Strontiumsalze.** Die Salze des Strontiums sind denen des Baryums sehr ähnlich, einen Unterschied bilden das kieselfluorwasserstoffsaure und das chromsaure Salz wegen ihrer Löslichkeit. Ein weiterer Unterschied besteht auch in dem Verhalten des Chlorstrontiums zu Alkohol: wasserfreier Alkohol löst dieses Salz. Salpetersaures Strontium löst sich nicht in Alkohol.

Schwefelsaures Strontium. Weisser krystallinischer Niederschlag durch Einwirkung von Schwefelsäure oder löslicher schwefelsaurer Salze. Strontiumsalze werden nicht durch eine Lösung von schwefelsaurem Strontium gefällt, sie werden aber durch Gypslösung gefällt (§ 22. 1). Es ist in verdünnten Säuren etwas löslich; die Gegenwart grösserer Mengen von Salzsäure oder Salpetersäure schädigt die Reaction empfindlich. Es wird durch kohlensaure Alkalien auch bei Gegenwart von einem schwefelsauren Salz zersetzt (§ 22. 4). In schwefelsaurem Ammonium ist es unlöslich: Methode zur Trennung von Calcium (§ 22. 5).

Kohlensaures Strontium ist ein weisser amorpher, leicht in Säuren löslicher Niederschlag (§ 23).

Die *Flammenfärbung* ist eine sehr characteristische Reaction. Die Salze des Strontiums färben, wenn sie auf einem Platindrahte in die Flamme der Gaslampe gebracht werden, die Flamme carminroth. Auch hier benutzt man das Befeuchten mit Salzsäure oder das Glühen mit Soda, in Fällen, wie solche bei dem Baryum angegeben waren. Blaues Glas lässt mit Strontium gefärbte Strahlen mit rosenrother und purpurrother Farbe durch. Das Spectrum der Flamme ist in der III. Abth. § 136 beschrieben. Zum Unterschiede von den anderen Metallen der II. Gruppe ist die Reaction der Flammenfärbung für die Strontiumsalze eine wichtige Reaction.

Bei der Analyse erhält man das Strontium gewöhnlich als schwefelsaures Strontium. In Ermanglung anderer Controlversuche nehmen wir zur Reaction der Flammenfärbung unsere Zuflucht; das schwefelsaure Salz ist aber dazu nicht geeignet. Wenn man genug schwefelsaures Strontium hat, so führt man dasselbe, wie beim schwefelsauren Baryum angegeben wurde, in lösliches Salz über. Gewöhnlich erhält man aber bei der Analyse nur sehr wenig von dem Strontiumsalz; wegen der Unmöglichkeit die Reaction der Ueberführung vorzuneh-

men, trocknet man den ausgewaschenen Niederschlag zusammen mit dem Filter. Das trockene Filter bringt man zusammengefaltet auf einem Platindrahte in die Flamme, erhitzt bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle und glüht in dem leuchtend gemachten Theile der Flamme, hierbei findet Reduction des schwefelsauren Strontiums zu Schwefelstrontium statt. Man befeuchtet nun mit einem Tropfen Salzsäure und bringt wieder vorsichtig in die Flamme. Die auftretende Flammenfärbung wird durch das gebildete Chlorstrontium bedingt. Bei geringen Mengen geht letztere schnell vorüber.

Da andere characteristische Reactionen fehlen, beweisen die vorhergehenden Reactionen die Gegenwart des Strontiums nur dann, wenn die Unmöglichkeit der Gegenwart der anderen Metalle dargethan ist. Dies ist wichtig zu merken. Wir überlassen dem Studirenden zu ermitteln, ob dieser Forderung bei der Analyse Folge geleistet wird?

Calcium. Ca = 40.

§ 26. **Reactionen der Calciumsalze.** Das Calcium bildet, obgleich es im Allgemeinen den vorhergehenden Metallen ähnlich ist, den Uebergang zum Magnesium, es bildet ein schwerer in Wasser lösliches Oxydhydrat $Ca(HO)_2$ als die Hydrate des Baryums und Strontiums, es gibt leicht Wasser ab beim Glühen, ein leichter lösliches schwefelsaures Salz, leicht lösliche kieselfluorwasserstoffsaure und chromsaure Salze. Diese Salze und die Löslichkeit des Chlorcalciums und salpetersauren Calciums in Alkohol unterscheiden Calcium von Baryum und Strontium.

Oxalsaures Calcium C_2CaO_3 ist ein characteristisches Salz, die Oxalsäure[1]) ist ein characteristisches Reagens auf Calcium. Oxalsaures Ammonium fällt einen weissen krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Calcium; dasselbe wird aus concentrirten Lösungen oder beim Erwärmen sofort als $C_2CaO_2 + H_2O$ ausgefällt; aus kalten und verdünnten Lösungen wird das Salz erst nach einiger Zeit mit 3 Molekülen Krystallwasser, $C_2CaO_4 + 3H_2O$, ausgefällt. *Es löst sich nicht in Wasser;* Mineralsäuren lösen es; in Essigsäure, $C_2H_4O_2$, ist es unlöslich — dies ist ein wichtiges Merkmal. Zur Trennung des Calciums von Baryum und Strontium kann man dieses Salz nicht gebrauchen, weil oxalsaures Baryum und Strontium ebenfalls ziemlich schwer löslich sind und sich ebenso zu Essigsäure verhalten. Aus diesem Grunde zeigt diese Reaction, die auch quantitativ ist, ohne Zweifel Calcium nur dann an, wenn der Beweis der Abwesenheit von Baryum und Strontium geliefert worden ist — dies ist wichtig.

[1]) Oxalsäure, eine zweibasische Säure, $C_2O_2(HO)_2$ wird bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure erhalten, und findet sich im Sauerklee.

Schwefelsaures Calcium fällt in Gestalt eines weissen Niederschlages mit Schwefelsäure sofort nur aus concentrirten Lösungen von Calciumsalzen; verdünnte Lösungen werden erst nach einiger Zeit oder gar nicht gefällt (§ 22. 1). Es löst sich beim Kochen in concentrirter Lösung von schwefelsaurem Ammonium (§ 22. 5). Es geht beim Kochen mit kohlensaurem und schwefelsaurem Kalium in kohlensaures Salz über (§ 22. 4). Seine Lösung fällt Baryum- und Strontiumsalze (§ 22. 1). In Alkohol ist es unlöslich.

Kohlensaures Calcium, amorpher, voluminöser Niederschlag durch kohlensaure Alkalien und Ammoniak; bei gewöhnlicher Temperatur wird er nach einiger Zeit, beim Kochen schneller, krystallinisch. Frisch gefällt, amorph, ist es in Chlorammonium etwas löslich, aber beim Kochen wird es fast vollständig ausgeschieden.

Die Flammenfärbung wird fast nie zur Unterscheidung des Calciums angewendet. Die Flamme wird durch eingeführte Calciumsalze orangegelb gefärbt, durch blaues Glas gesehen erscheint sie schwefelgelb. Die Methode des Versuches ist beim Strontium angeführt. Das Spectrum der Flamme ist in der III. Abtheilung beschrieben.

Systematischer Gang der Analyse der Metalle der ersten Untergruppe der zweiten Gruppe.

§ 27. **Analyse der Metalle der 1. Untergruppe der II. Gruppe.** Wir erinnern, dass in § 16 der systematische Gang der Analyse damit eingeleitet wurde, dass wir zuerst auf folgende Fragen antworteten. Welche Reactionen sind zur Entdeckung der erlernten Elemente auszuwählen? Ist die Anwendung dieser Reactionen bei gleichzeitiger Gegenwart der Elemente einer gegebenen Gruppe ohne ihre Trennung möglich? Welches Metall muss entfernt werden? Wenn man die Reaction der Schwefelsäure für Baryum und Strontium und die des oxalsauren Ammoniums für Calcium ausgewählt hat, so kann man dieselben augenscheinlich nicht anwenden, ohne die Metalle der 1. Untergruppe der II. Gruppe zu trennen, da die ausgewählten Substanzen mehr oder weniger auf die Salze der bezeichneten Metalle einwirken. Von den Metallen trennt man am leichtesten das Baryum.

Weil der Gang der Analyse von der Gegenwart oder Abwesenheit des Baryums abhängig ist, so überzeugt man sich vor allen davon, indem man zu *einem Theile* der zu untersuchenden Lösung eine Lösung von schwefelsaurem Strontium zufügt und einige Zeit stehen lässt. Bei Abwesenheit von Baryum probirt man auf gleiche Weise mit Gypslösung auf Strontium. Wenn aber Baryum gefunden wurde, so muss dasselbe entfernt werden. Letzteres geschieht durch Kochen mit kohlensaurem und schwefelsaurem Kalium (§ 22). Wenn man

diese Reaction anwendet, wird der Niederschlag, der aus $BaSO_4$, $SrCO_3$, $CaCO_3$ besteht, mit verdünnter Salzsäure auf dem Filter behandelt. Schwefelsaures Baryum (dasselbe wird in kohlensaures Salz und dann, wie in § 22 beschrieben, in irgend ein lösliches übergeführt, mit dem characteristische Reactionen angestellt werden) bleibt ungelöst auf dem Filter während Chlorstrontium und Chlorcalcium in Lösung gehen (man macht einen Controlversuch bezüglich der vollständigen Entfernung des Baryums). Die Prüfung auf Strontium und Calcium, bei ihrer gleichzeitigen Gegenwart, verlangt ihre vorherige Trennung aus dem zu Anfang dieses Paragraphen angegebenen Grunde. Die Trennung des Strontiums und Calciums ist auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Strontiums in schwefelsaurem Ammonium gegründet (§ 22). Zur Controle der Trennung macht man characteristische Reactionen: für Strontium, indem man die Flammenfärbung anwendet; für Calcium, indem man die Fällung der erhaltenen Lösung mit oxalsaurem Ammonium, wie in § 25 und § 26 angegeben, benutzt. In Bezug auf diese Controlreactionen ist in den §§ 25 und 26 angegeben, dass sie bei nachgewiesener Abwesenheit der anderen Metalle dieser Gruppe beweisend sind; wir weisen den Studirenden darauf hin, damit er sein Augenmerk darauf richtet, ob dieses Erforderniss bei dem angegebenen Gange der Analyse befriedigt.

Metalle der I. und II. Gruppe. Trennung von der ersten Gruppe. Hier kommt es zum ersten Male vor, dass die Reactionen der einzelnen Gruppen der Metalle combinirt werden. Die Alkalimetalle können nicht aufgesucht werden, wenn nicht vorher Baryum, Strontium und Calcium entfernt worden sind, weil diese Metalle mit Weinsäure und Pyroantimonsäure unlösliche Salze geben. Die zweite Gruppe der Metalle unterscheidet sich von der Alkalimetallgruppe durch sehr viele unlösliche Salze; die kohlensauren Salze werden deshalb zur Trennung benutzt, weil dieselbe eine vollständige ist und weil die Eigenschaften der kohlensauren Salze der Metalle der zweiten Gruppe dieselben zur weiteren Analyse leicht verwendbar machen. Die Trennung, erfolgt mit Hilfe einer gemeinschaftlichen Reaction: Der Ausfällung des Baryums, Strontiums und Calciums mit kohlensaurem Ammonium und Ammoniak bei schwachem Erwärmen (vergl. § 23). Der Niederschlag wird abfiltrirt (im Filtrate ist die I. Metallgruppe), mit Wasser gewaschen und auf dem Filter in verdünnter Salzsäure gelöst; in der erhaltenen Lösung sind die Chlormetalle, welche, wie im Anfange dieses Paragraphen angegeben wurde, aufgesucht werden. Es ist unbedingt nothwendig, sich von der Vollständigkeit der Ausfällung der Metalle der zweiten Gruppe zu überzeugen, im entgegengesetzten Falle ist die Trennung nicht ausführbar, und Reactionen auf die Alkalimetalle sind unmöglich. Zur Controle

wird das Filtrat von den kohlensauren Salzen der zweiten Gruppe von Neuem mit kohlensaurem Ammonium bei schwachem Erwärmen geprüft. Es darf kein Niederschlag entstehen; nur dann ist es möglich zur Aufsuchung der Alkalimetalle zu schreiten. Zuerst werden die Ammoniumsalze durch Eindampfen und Glühen entfernt (§ 15), hierauf, wie bei der I. Gruppe, Kalium und Natrium aufgesucht (§ 16). Es muss bemerkt werden, dass, weil zur Aufsuchung der Metalle der zweiten Gruppe Ammoniumsalze benutzt wurden, es unmöglich ist, auf Ammonium zu prüfen. Auf Ammonium wird in einem besonderen Versuche mit der ursprünglichen Lösung geprüft, indem man, wie in § 15 angegeben, damit verfährt.

Quantitative Bestimmungen und Trennungen.

§ 28. **I. Gewichtsbestimmungen.** Baryum wird, wenn es möglich ist, stets als schwefelsaures Salz bestimmt; diese Methode ist sehr genau. Strontium wird gleichfalls gewöhnlich als schwefelsaures, bisweilen aber auch als kohlensaures Strontium bestimmt; Calcium fast ausschliesslich durch Fällen als oxalsaures Salz und schliessliche Bestimmung als Aetzkalk oder kohlensaures Calcium. Alle diese Methoden sind genau; zu anderen greift man dann (z. B. bei Trennungen), wenn die genannten unmöglich sind. Bei den Trennungen werden die anderen Methoden betrachtet werden.

Bestimmung als schwefelsaure Salze. Bei Gegenwart von: Metaphosphorsäure, concentrirter Schwefelsäure, Citronensäure und anderen nicht flüchtigen organischen Säuren, ebenso bei Gegenwart einer grösseren Menge irgend welchen Ammoniumsalzes, z. B. salpetersauren, ist die Methode, infolge unvollständiger Fällung, ungenau. Bei Gegenwart von Alkalimetallsalzen (s. § 20) z. B. schwefelsauren, findet Gewichtszunahme durch das Zurückbleiben dieser Salze in dem Niederschlage statt.

1. *Bestimmung des Baryums.* Die Ausfällung des schwefelsauren Baryums geschieht mittelst verdünnter Schwefelsäure, in der vorher fast bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit (eine grössere Menge freier Säure schadet der Genauigkeit). Wenn man in der Kälte ausfällt, wird das schwefelsaure Baryum nicht krystallinisch und geht mit durchs Filter. Wenn man die Temperatur einige Zeit nahe am Kochen erhält, indem man das Glas im Wasserbade erhitzt, so setzt sich der Niederschlag ab; die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit giesst man durch das Filter. Der Niederschlag im Glase wird mit kochendem Wasser übergossen, umgerührt, stehen gelassen und die klare Flüssigkeit durch das Filter gegossen; diese Operation wiederholt man noch ein oder zwei Mal. Hierauf filtrirt man schliesslich, wäscht mit heissem Wasser den auf dem Filter befindlichen Niederschlag, trocknet und glüht ihn.

2. *Bestimmung des Strontiums und Calciums.* Nachdem man mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte die Lösung des Strontiums und Calciums gefällt hat, fügt man zu der Flüssigkeit das gleiche Volumen Alkohol. Das Zufügen des Alkohols hat den Zweck, die Löslichkeit des schwefelsauren Strontiums und Calciums im Wasser zu verringern. Nach 12stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und dann geglüht. Wenn man Alkohol nicht anwenden kann, so wird

die Bestimmung bei Gegenwart von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, was indessen lange nicht so gut ist, ausgeführt.

Bestimmung des Strontiums. Das kohlensaure Salz ist zu genaueren Bestimmungen mehr geeignet als das schwefelsaure Salz. Zur Lösung des Strontiums (von mittlerer Concentration) fügt man bei Gegenwart von Ammoniak einen geringen Ueberschuss von kohlensaurem Ammonium hinzu und lässt einige Stunden bei mässiger Wärme stehen. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht (die Gegenwart der Ammoniumsalze gibt, indem sie die Löslichkeit des kohlensauren Strontiums beeinträchtigt, der Methode in diesem Falle etwas weniger Genauigkeit). Baryum und Calcium werden unter diesen Bedingungen nur bei Trennungen ausgefällt; (bei der Bestimmung des Baryums als kohlensaures Salz muss man langes Glühen unter Luftzutritt vermeiden, weil Verlust eintritt, der nach den Versuchen von G. Struve von der Bildung von Baryumsuperoxyd herrührt).

Besimmung des Calciums durch Fällen als *oxalsaures Calcium.* Zu der erwärmten Lösung des Calciumsalzes fügt man einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammonium und Ammoniak, von letzterem so viel, dass die Flüssigkeit danach riecht. Das bedeckte Glas bleibt wenigstens 12 Stunden bei mässiger Wärme stehen, bis sich der Niederschlag völlig gesetzt hat. Die Flüssigkeit wird filtrirt, der Niederschlag einige Male durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen; beim Waschen giesst man nicht eher wieder Wasser auf das Filter; als bis nicht das früher aufgegossene abgeflossen ist. Nach dem Trocknen des Filters mit dem Niederschlage erfolgt schliesslich die Bestimmung, entweder 1) als kohlensaures Salz oder 2) als Aetzkalk. 1) Bei der Bestimmung als kohlensaures Salz wird der Niederschlag in einen Platintiegel gethan, das Filter wird für sich verbrannt und die Asche in den Tiegel gebracht. Der Tiegel wird bedeckt; man erhitzt hierauf anfangs sehr gelinde, dann etwas stärker, bis zur hellroth Gluth des Tiegels und hält diese Temperatur während 10 Minuten. Das vorsichtige Glühen wird am besten dadurch erreicht, dass man unter dem Tiegel die Flamme, indem man die Lampe in der Hand hält, herumführt. Nach dem Erkalten unter dem Exsiccator wird der Tiegel gewogen. Es ist nothwendig zu probiren, ob wirklich nur kohlensaures Calcium und nicht etwa Aetzkalk erhalten wurde. Man befeuchtet deshalb den Inhalt des Tiegels mit Wasser und probirt mit einem kleinen Stückchen Curcumapapier. Wenn das Papier gebräunt wird, ist dies ein Zeichen, dass Aetzkalk gebildet worden ist, man spült nun das Papier mit Wasser ab, wirft in den Tiegel ein Stück kohlensaures Ammonium, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, glüht dann vorsichtig und wägt. In dem Falle, dass das Gewicht ein anderes als bei dem ersten Wägen ist, muss die Behandlung mit kohlensaurem Ammonium noch einmal vorgenommen werden — im Allgemeinen so lange, bis zwei aufeinander folgende Wägungen keinen Unterschied im Gewicht zeigen. 2) Viel einfacher ist die Bestimmung des Calciums als Aetzkalk. Der Niederschlag des oxalsauren Calciums wird im bedeckten Tiegel vor der Gebläselampe, je nach der Menge des Niederschlages, 20 Minuten oder länger geglüht. Nach dem Abkühlen wird der Tiegel gewogen und von Neuem 10 Minuten lang geglüht. Bei der zweiten Wägung muss dasselbe Gewicht wie bei der ersten erhalten werden. Wenn das Gewicht sich verringerte, glüht man noch einmal, oder überhaupt so lange, bis das Gewicht constant bleibt.

II. **Die volumetrische Bestimmung** nach der Methode der Sättigung wird selten angewendet. Sie wird in der V. Abtheilung bei der Alkalimetrie erwähnt werden.

III. **Die Trennungen.** § 29 a. *Baryum von Strontium und Calcium.* Die Trennung des Baryums von Strontium und Calcium ist nach den beiden Methoden, die angeführt werden, genau. 1) *Verfahren nach Rose.* Die schwefelsauren Salze des Baryums, Strontiums und Calciums werden mit einer Lösung von zwei Theilen kohlensaurem Kalium und einem Theil schwefelsaurem Kalium einige Zeit (ungefähr eine halbe Stunde) gekocht. Wenn man eine Lösung hat, so kocht man dieselbe direct mit der Lösung des Gemisches. Eine zweite Behandlung ist fast nicht nöthig. Der abfiltrirte Niederschlag wird bis zur vollständigen Entfernung der schwefelsauren Salze mit Wasser gewaschen, und noch feucht in Salzsäure in der Kälte gelöst. Das auf dem Filter verbleibende schwefelsaure Baryum wird getrocknet und gewogen; in der Lösung trennt man Strontium und Calcium nach der weiter unten beschriebenen Methode. 2) *Trennung als Kieselfluormetall.* Die Chlormetalle werden durch einen Ueberschuss von Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und 12 Stunden lang stehen gelassen. Das Auswaschen des Kieselfluorbaryums geschieht mit verdünntem Alkohol, auf einem bei 100° getrockneten, und gewogenen Filter. Das Filtrat wird zur Bestimmung des Strontiums und Calciums am besten mit Schwefelsäure ausgefällt.

Strontium von Calcium. 1) *Trennung durch die Unlöslichkeit des salpetersauren Strontiums in Alkohol.* Die salpetersauren Salze des Strontiums und Calciums werden auf dem Wasserbade gut getrocknet, und zwar in einem Gefässe, welches sich schliessen lässt. Nach der Abkühlung der Masse behandelt man dieselbe in dem verschlossenen Gefässe mit wasserfreiem Alkohol, zu dem man zur Verringerung der Löslichkeit des Strontiumsalzes das gleiche Volumen Aether hinzugefügt hat. Das Waschen des salpetersauren Strontiums geschieht mit Alkohol und Aether; dabei muss der Trichter mit einer Glasplatte bedeckt werden. Schliesslich erfolgt die Bestimmung des Strontiums und Calciums als schwefelsaure Salze (§ 28). Die Methode ist besonders tauglich, wenn wenig Strontium (und auch Baryt) im Verhältniss zu Kalk vorhanden ist. 2) *Trennung mit schwefelsaurem Ammonium.* Die Methode ist weniger genau. In einem grossen Ueberschusse einer Lösung von schwefelsaurem Ammonium (auf 1 Thl. schwefelsaures Calcium 50 Thl. schwefelsaures Ammonium), welches auf 1 Thl. Salz 4 Thl. Wasser enthält, löst sich bei halbstündigem Kochen oder bei 12stündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, schwefelsaures Calcium auf. Der Niederschlag von schwefelsaurem Strontium wird mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammonium gewaschen, dann geglüht und gewogen. Aus der Lösung fällt man das Calcium mit oxalsaurem Ammonium (§ 28).

Indirecte Bestimmung. Die indirecte Bestimmung kann sehr verschieden ausgeführt werden. Wir erwähnen nur die folgende Methode: Ausfällen des Strontiums uud Calciums als kohlensaure Salze (§ 28), Bestimmung der Summe desselben, hierauf Bestimmung der Menge der Kohlensäure durch Glühen bis zur Weissgluth. Aus dem Verluste, der der Menge der Kohlensäure entspricht, berechnet sich die Menge des Strontiums und Calciums. Die Berechnung ist auf die in § 19 angeführten Methoden gegründet.

b. *Trennung des Baryums, Strontiums und Calciums von den Me-*

tallen der ersten Gruppe. Bei den Trennungen unterscheiden wir allgemeine Methoden der Trennung von den speciellen. Unter ersteren versteht man die Methoden der Trennung aller Metalle irgend einer Gruppe oder Untergruppe auf einmal von den Metallen anderer Gruppen, die speciellen Methoden gestatten nur die Trennung eines Metalles von einem anderen. Die speciellen Methoden sind immer genauer und müssen den allgemeinen Methoden vorgezogen werden, deren geringere Genauigkeit von der grösseren Complicirtheit der Bedingungen. denen schwierig Genüge zu leisten ist, herrührt. Die allgemeinen Methoden werden dort angewandt, wo die speciellen Methoden nicht benutzt werden können. Wir bemerken, dass in der Praxis die Fragen, zu deren Lösung die allgemeinen Methoden benutzt werden, selten vorkommen, sodass man fast immer die speciellen Methoden benutzen kann.

Specielle Methoden, Von den Alkalimetallen wird Baryum, wenn nur irgend möglich, mit Hilfe von Schwefelsäure getrennt (§ 28); Calcium immer als oxalsaures Salz (§ 28); Strontium am besten in Gestalt von kohlensaurem Salz (§ 28).

Allgemeine Methode. Wenn man dagegen für Baryum und Calcium die angegebenen Methoden nicht anwenden kann, werden alle drei Metalle als kohlensaure Salze durch kohlensaures Ammonium und Ammoniak gefällt (§ 28). Bei Gegenwart von Magnesium wird infolge der Unmöglichkeit, bei der Fällung Ammoniak anwenden zu können, die Methode ungenau. Wie in diesem Falle zu verfahren ist, ist beim Magnesium angegeben (§ 32). Ammonium wird in einer besonderen Portion bestimmt (§ 17).

Zweite Untergruppe der zweiten Gruppe der Metalle.

Magnesium, Mg = 12.

Die Löslichkeit des schwefelsauren Magnesiums, die Unlöslichkeit des kohlensauren und phosphorsauren Salzes characterisirt das Magnesium als Metall der II. Gruppe; die gleichzeitige Fähigkeit, lösliche Doppelsalze mit den Ammoniumsalzen zu geben, unterscheidet das Magnesium von den Metallen der 1. Untergruppe der II. Gruppe

Die Salze, welche für die Metalle der 1. Untergruppe characteristisch sind, sind beim Magnesium alle leicht löslich, namentlich: das schwefelsaure, chromsaure, kieselfluorwasserstoffsaure — und ein diesen Salzen entsprechendes Reagens kann deshalb die Magnesiumsalze nicht niederschlagen. Die unlöslichen Magnesiumsalze sind fast alle in verdünnten Säuren löslich. Die Salze des Magnesiums mit flüchtigen Säuren zersetzen sich oft schon beim Eindampfen, vollkommen beim Glühen.

§ 30. **Reactionen der Magnesiumsalze.** *Magnesiumoxydhydrat.* $Mg(HO)_2$ wird aus Magnesiumsalzen durch Aetzalkalien als weisser, amorpher, voluminöser Niederschlag gefällt, der in Wasser etwas löslich ist (ungefähr in 55000 Thl.). Erwärmen befördert die Ausschei-

dung; bei Gegenwart von Chlormetallen und schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle ist die Fällung nicht vollständig, wenn man nicht einen grossen Ueberschuss von Aetzalkali anwendet. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen ist das Verhalten der Aetzalkalien zu den Magnesiumsalzen anders, es wird weiter unten beschrieben. Magnesiumoxydhydrat geht beim Erhitzen leicht in wasserfreies Oxyd MgO über. Zur Fällung des Magnesiumoxydhydrates wendet man Baryt, Kalk, Quecksilberoxyd (bei der quantitativen Trennung des Magnesiums von Alkalien) an:

$$Mg\,Cl_2 + Ca\,(HO)_2 = Mg\,(HO)_2 + Ca\,Cl_2$$

Kohlensaures Magnesium, kohlensaures Kalium und Natrium fällen in der Kälte das basisch kohlensaure Salz $4\,(Mg\,CO_3).Mg\,(HO)_2 + 10\,H_2O$ nach der Reaction:

$$5\,Mg\,Cl_2 + 5\,K_2\,CO_3 + H_2\,O = 4\,(Mg\,CO_3).Mg\,(HO)_2 + CO_2 + 10\,KCl$$

Die Fällung ist in Folge der Ausscheidung von Kohlensäure nicht vollständig; beim Kochen entsteht von Neuem ein Niederschlag eines neutralen Salzes $Mg\,CO_3 + 3\,H_2\,O$. Auch diese Reaction verläuft bei Gegenwart von Ammoniumsalzen anders; vergl. weiter unten.

Ammonium-Magnesiumdoppelsalze. Die Magnesiumsalze geben mit Ammoniumsalzen leicht Doppelsalze. Als Beispiele mögen dienen: $NH_4\,Cl\,.\,Mg\,Cl_2$; $(NH_4)_2\,SO_4\,.\,Mg\,SO_4$; $(NH_4)_2\,CO_3\,.\,Mg\,CO_3$. Ein grosser Theil derselben löst sich hinlänglich leicht in Wasser. Der einfachste Fall ihrer Bildung ist, dass man die Lösungen vermischt, wobei sich die Salze beim Eindampfen krystallinisch ausscheiden. Wichtiger ist der Fall, wo an ihrer Bildung das Oxydhydrat oder kohlensaures Magnesium Theil nimmt. Wenn Magnesiumoxydhydrat auf Ammoniumsalze einwirkt, verdrängt es einen Theil Ammoniak und bildet mit dem unzersetzten Ammoniumsalz ein Doppelsalz, z. B.:

$$2\,(NH_4)_2\,SO_4 + Mg\,(HO)_2 = (NH_4)_2\,SO_4\,.\,Mg\,SO_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

Magnesiumoxydhydrat kann, wie man aus der Gleichung ersieht, bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Ammoniumsalz nicht im Niederschlage enthalten sein; in der That löst das Chlorammonium und die anderen Ammoniumsalze es leicht auf. Ebenso verhält es sich mit den Ammoniumsalzen und dem kohlensauren Magnesium; letzteres Salz löst sich in Chlorammonium besonders gut.

Einwirkung des Ammoniaks auf Magnesiumsalze. Die Reaction des Ammoniaks auf eine neutrale Lösung eines Magnesiumsalzes erklärt sich aus dem oben Gesagten. Bei dieser Reaction geht nur *die Hälfte* des Magnesiums in das Doppelsalz über. Die andere Hälfte wird als Magnesiumoxydhydrat ausgeschieden — sie wird nur deshalb ausgeschieden, weil unter diesen Bedingungen die Menge Ammoniumsalz sich bilden kann, die hinreichend ist, um die

Hälfte der Magnesia als Doppelsalz zu geben. Dieses geht aus folgenden Beispielen hervor:

$$2\,MgCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = MgCl_2 . 2\,NH_4Cl + Mg(HO)_2$$

$$2\,MgSO_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = MgSO_4 . (NH_4)_2SO_4 + Mg(HO)_2$$

Bei einem grössern Ueberschusse von Ammoniak wird etwas mehr Magnesiumoxydhydrat ausgeschieden, oder mit anderen Worten ein grosser Ueberschuss von Ammoniak zersetzt einen Theil des Doppelsalzes.

Auf saure Lösungen von Magnesiumsalzen wirkt Ammoniak anders ein. Im vorhergehenden Falle schlug sich, wegen der nicht genügenden Menge des sich bildenden Ammoniumsalzes Oxydhydrat nieder; wenn man dagegen eine saure Lösung hat, so wird bei Einwirkung von Ammoniak von dem Ammoniumsalz augenscheinlich immer ein Ueberschuss sein, und deshalb wird, wenn wir uns an das zu Anfang dieses Paragraphen Gesagte erinnern, das Oxydhydrat nicht im Niederschlage sein können. Ammoniak fällt die saure Lösung eines Magnesiumsalzes nicht:

$$MgSO_4 + H_2SO_4 + 2\,NH_3 = MgSO_4 . (NH_4)_2SO_4$$

Bei dieser Reaction wird im Moment der Reaction Ammoniumsalz gebildet; dasselbe wird der Fall sein, wenn schon fertiges Ammoniumsalz da ist. *Ammoniak fällt bei Gegenwart von Ammoniumsalzen Magnesiumsalze nicht.* So entsteht, wenn Ammoniak auf schwefelsaures Magnesium bei Gegenwart von Chlorammonium einwirkt — kein Niederschlag. Zur bessern Uebersicht der Reaction trennen wir sie in zwei Stadien:

I. $2\,MgSO_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = MgSO_4 . (NH_4)_2SO_4 + Mg(HO)_2$

II. $Mg(HO)_2 + 4\,NH_4Cl = MgCl_2 . 2\,NH_4Cl + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$

Es entsteht, wie gesagt, kein Niederschlag — da sich zwei Ammoniumdoppelsalze bilden.

Die Reaction der Alkalien bei Gegenwart von Ammoniumsalzen erklärt sich ebenso. Eine Fällung tritt nicht ein; aber da die Ammoniumsalze sehr leicht durch Alkalien zersetzt werden (durch einen grossen Ueberschuss von Alkali schon in der Kälte, leicht beim Kochen), so wird sich eben wegen dieser Zersetzung der Ammoniumsalze Magnesiumoxydhydrat bilden:

$$MgSO_4 . (NH_4)_2SO_4 + 4\,KHO = Mg(HO)_2 + 2\,K_2SO_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

Einwirkung des kohlensauren Ammoniums auf Magnesiumsalze. Kohlensaures Ammonium gibt in neutraler Lösung von Magnesiumsalzen, bei vollkommener Abwesenheit von Ammoniumsalzen zuerst keinen Niederschlag; mit der Zeit, je nach der Menge des kohlensauren Ammoniums, entsteht entweder $MgCO_3 + 3\,H_2O$ (unvollkommene Fällung) oder bei Ueberschuss und Gegenwart von

Ammoniak, das Doppelsalz $MgCO_3 . (NH_4)_2 CO_3 + 4 H_2O$, welches in Wasser ziemlich schwierig löslich ist.

Kohlensaures Ammonium fällt bei Gegenwart von Ammoniumsalzen Magnesiumsalze nicht, weil kohlensaures Magnesium in Ammoniumsalzen löslich ist. Die Trennung von der 1. Untergruppe wird weiter unten besprochen. Kohlensaure Alkalien fällen Magnesiumsalze bei Gegenwart von Ammoniumsalzen ebenfalls nicht.

Phosphorsaures Ammonium-Magnesium. Die phosphorsauren Salze $Mg_3(PO_4)_2$ und $MgHPO_4$ sind für das Magnesium wenig characteristisch, sie werden aus Magnesiumsalzen durch lösliche phosphorsaure Salze als weisse amorphe Niederschläge gefällt. Sie sind für uns nicht wichtig. Das phosphorsaure Ammoniummagnesium $Mg(NH_4)PO_4$ bildet das wichtigste Salz des Magnesiums: es ist ein weisser *krystallinischer* Niederschlag; in Wasser ist er etwas löslich, in verdünntem wässrigem Ammoniak ist er vollkommen unlöslich, in Säuren, sogar in Essigsäure, ist er leicht löslich; bei der Neutralisation mit Ammoniak schlägt er sich von Neuem wieder nieder. Zur Bildung dieses Salzes müssen einige Bedingungen eingehalten werden, welche theils aus den allgemeinen Eigenschaften der Magnesiumsalze, theils aber auch aus der Eigenschaft des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums hervorgehen. Es wird bei der Fällung von Magnesiumsalzen mit phosphorsaurem Natrium bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak erhalten. Chlorammonium wird zugefügt, damit sich durch Ammoniak nicht Magnesiumoxydhydrat niederschlägt. Ammoniak muss im Ueberschusse vorhanden sein, die Flüssigkeit muss stark danach riechen. Das Ammoniak trägt theils mit zur Bildung des phosphorsauren Salzes bei, theils dient es dazu, es unlöslicher zu machen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen fällt phosphorsaures Natrium *krystallinisches* (der Studirende muss auf dieses Merkmal besonders Bedacht nehmen) phosphorsaures Ammonium-Magnesium. Es ist rathsam die Natriumphosphatlösung tropfenweise zuzufügen und sich nach dem Unschütteln von der krystallinischen Structur des Niederschlages zu überzeugen.

Systematischer Gang der Analyse der zweiten Gruppe der Metalle.

§ 31. **Magnesium und die Metalle der ersten Untergruppe (Baryum, Strontium und Calcium).** Die Eigenschaften der Magnesiumverbindungen und die Unmöglichkeit ihrer directen Abscheidung als phosphorsaures Ammonium-Magnesium gestatten nicht, das Magnesium ohne vorhergehende vollkommene Trennung desselben von den Metallen der ersten Untergruppe zu entdecken. Zur Trennung be-

nutzt man kohlensaures Ammonium bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak (vergl. §§ 23 und 30). Zur Lösung fügt man soviel Chlorammonium, dass bei darauf folgendem Zusatze von Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Durch geringen Ueberschuss von kohlensaurem Ammonium fällt man aus und erwärmt dabei gelinde (nicht bis zum Kochen). Im Niederschlage befindet sich kohlensaures Baryum, Strontium und Calcium; in der Lösung das Ammonium-Magnesiumsalz (auch Spuren von Baryum und Calcium). Auch hier erinnern wir, wie in § 27, daran, dass es nothwendig ist zu wissen, ob man genügend kohlensaures Ammonium zur vollständigen Fällung von Baryum, Strontium und Calcium zugesetzt hat. Es ist am besten sich davon zu überzeugen, indem man zu dem Filtrate von kohlensaurem Baryum, Strontium und Calcium von Neuem kohlensaures Ammonium zusetzt. Bei regelrechtem Gange darf hierbei kein Niederschlag entstehen. Mit dem ausgewaschenen Niederschlage von kohlensaurem Baryum, Strontium und Calcium verfährt man wie in § 27 angegeben wurde. Die beim Abfiltriren erhaltene Lösung prüft man auf Magnesium durch Fällen mit phosphorsaurem Natrium (§ 30). Wir machen den Studirenden darauf aufmerksam, dass nur durch einen krystallinischen Niederschlag die Gegenwart von Magnesium angezeigt wird.

Bei genauen Analysen ist es nothwendig, sein Augenmerk auf Spuren von Baryum und Calcium, welche in Folge der Wechselwirkung der kohlensauren Verbindungen der Metalle der ersten Untergruppe auf Chlorammonium zusammen mit Magnesium in Lösung sein können, zu richten. Die Abscheidung von Spuren dieser Metalle ist, wenn sich nur sehr wenig Magnesium vorfindet, wichtig. In letzterem Falle entfernt man Baryum vorher mit Schwefelsäure (3 bis 4 Tropfen), Calcium mit oxalsaurem Ammonium, indem man genanntes Reagens in möglichst geringen Mengen anwendet. Erst wenn mann die Niederschläge abfiltrirt hat schreitet man zur Prüfung auf Magnesium.

Metalle der zweiten und ersten Gruppe. Wir betrachteten die Trennung des Baryums, Strontiums und Calciums von Magnesium; bei Gegenwart aller dieser Metalle und der Alkalimetalle ändert sich der Gang der Analyse nicht. Es erübrigt uns folglich nur noch die *Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen* zu betrachten. Die Unmöglichkeit, die Alkalimetalle bei Gegenwart von Magnesium aufzusuchen (weinsaures und pyroantimonsaures Magnesium sind unlöslich) machen deren Entfernung nothwendig. Magnesium unterscheidet sich von den Alkalimetallen durch die Unlöslichkeit des Oxydes, seines kohlensauren und phosphorsauren Salzes. Bei der qualitativen Analyse ist es bequemer Magnesium als Oxyd abzuschei-

den. Wenn man, wie zu Anfang des § angegeben, Baryum, Strontium und Calcium abscheidet, bleibt Magnesium und die Alkalimetalle in der Lösung. In einem besonderen Theile der Lösung prüft man durch Zusatz von phosphorsaurem Natrium auf Magnesium. Zur übrigen Menge der Lösung, aus der man durch Eindampfen und Glühen die Ammoniumsalze entfernt, fügt man Kalkmilch hinzu und kocht (in einer Porzellanschale). Kalkmilch muss hierbei im Ueberschuss zugegen sein. Dies ist der Fall, wenn nach längerem Kochen (circa $^1/_4$ Stunde) Curcumapapier gebräunt wird, wenn man es mit der Lösung befeuchtet. Beim Filtriren enthält der Niederschlag Magnesiumoxydhydrat und den Ueberschuss des angewendeten Aetzkalkes. In der Lösung hat man die Alkalisalze, im Gemisch mit dem gebildeten Calciumsalz. — Zur Aufsuchung des Magnesiums ist es nothwendig den Kalk aus dem Niederschlage zu entfernen; man löst ihn in Salzsäure, neutralisirt die Lösung mit Ammoniak und fällt mit überschüssigem oxalsaurem Ammonium (im Niederschlage von oxalsaurem Calcium können Spuren von oxalsaurem Ammonium-Magnesium enthalten sein). Wenn man nun das oxalsaure Calcium abfiltrirt (das Calcium muss vollkommen ausgefällt sein, weswegen man in der Wärme fällt und vor dem Filtriren den Niederschlag gut absetzen lässt), hat man in der Lösung Magnesium, auf welches man mit einem phosphorsauren Salze prüft. — Die Lösung, in der die Alkalimetalle enthalten waren (vergl. weiter oben), wird gleichfalls mit oxalsaurem Ammonium zur Entfernung des Calciums behandelt, abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Nach der Entfernung der Ammoniumsalze wird auf die Alkalimetalle nach § 16 geprüft. — Die zur Entfernung des Magnesiums benutzte Kalkmilch kann ebenso gut durch Barytwasser ersetzt werden; in diesem Falle fügt man, so lange als ein Niederschlag gebildet wird, Barytwasser hinzu, kocht und filtrirt. Vom Magnesium im Magnesiumoxydhydratniederschlage trennt man das Baryum durch Schwefelsäure, und aus der Lösung der Alkalimetalle entfernt man es mit kohlensaurem Ammonium und Ammoniak. Zur Prüfung auf Ammonium verwendet man eine besondere Portion der zu untersuchenden Lösung (vergl. § 15).

Quantitative Bestimmung und Trennung des Magnesiums.

§ 32. I. **Bestimmung des Magnesiums.** Magnesium wird fast ausschliesslich als *phosphorsaures Ammonium-Magnesium* bestimmt (bei der Trennung bisweilen anders, vergl. unten). Die magnesiumhaltige Lösung wird mit Chlorammonium und Ammoniak verdünnt (wenn dabei ein Niederschlag entsteht, fügt man noch mehr Chlorammonium hinzu). Die Lösung, welche stark nach Ammoniak riecht, wird mit überschüssigem phosphorsauren Natrium gefällt (in letzterer Zeit zieht man vor

phosphorsaures Natrium-Ammonium zu nehmen). Mit Hilfe eines Glasstabes rührt man, ohne die Wände des Glases zu berühren, die Lösung um, bedeckt dann das Glas mit einer Glasplatte und lässt 12 Stunden stehen. Nach dem Filtriren des Niederschlages wäscht man denselben mit einem Gemisch von 3 Thl. Wasser und 1 Thl. Ammoniak so lange, bis das Waschwasser, nachdem man es mit Salpetersäure angesäuert hat, mit salpetersaurem Silber keinen Niederschlag mehr gibt. Wenn das Auswaschen weit länger als nöthig fortgesetzt wird, kann ein geringer Verlust stattfinden. Nachdem der Niederschlag getrocknet und von dem Filter losgelöst worden ist, wird er im Platintiegel anfangs vorsichtig geglüht. Wenn die Abscheidung des Ammoniaks und des Wassers zu Ende gegangen, gibt man starke Hitze. Nach dem Glühen verbleibt pyrophosphorsaures Magnesium ($Mg_2P_2O_7$), welches gewogen wird. Das Filter wird besonders verbrannt.

II. **Trennung des Magnesiums.** *Von der ersten Untergruppe der zweiten Gruppe. (Baryum, Strontium und Calcium). Das allgemeine Verfahren* besteht in der Fällung mit kohlensaurem Ammonium bei Gegenwart von Ammoniak und einer grösseren Menge Chlorammonium. Die Flüssigkeit wird dabei schwach erwärmt, oder wird 12 Stunden in mässiger Wärme stehen gelassen. Der Niederschlag von kohlensaurem Baryum, Strontium und Calcium wird mit Wasser und Ammoniak gewaschen. Die Methode ist nicht vollkommen genau, wegen der Löslichkeit von Spuren von kohlensaurem Baryum und Calcium in Chlorammonium. Deshalb setzt man zu der Flüssigkeit vor dem Niederschlagen des Magnesiums Schwefelsäure, um Baryum auszufällen, und nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums oxalsaures Ammonium für die Spuren Calcium hinzu. Nachdem man abfiltrirt, fällt man mit phosphorsaurem Natrium-Magnesium. *Die speciellen Methoden* der Trennung sind viel genauer. Die beschriebene Methode wird theilweise zur Trennung von Strontium angewendet (§ 28), Baryum wird am genauesten durch Fällen mit Schwefelsäure getrennt (§ 28), Calcium — durch oxalsaures Ammonium bei Gegenwart von Ammoniak und Chlorammonium (§ 28). Da bei der ersten Fällung das oxalsaure Calcium etwas oxalsaures Ammonium-Magnesium mit niederreisst, löst man nach dem Auswaschen den Niederschlag in Salzsäure, und fällt ihn von Neuem mit Ammoniak. — Bei allen speciellen Methoden wird Magnesium aus seinen Lösungen mit phosphorsaurem Natrium unter Beobachtung aller der bei der Bestimmung des Magnesiums angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausgefällt.

Von der ersten Gruppe der Alkalimetalle. Die Methoden der Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen sind auf die Bildung des in Wasser unlöslichen Magnesiumoxyds, oder des kohlensauren und phosphorsauren Salzes gegründet. Von allen diesen Methoden betrachten wir die letztere, die Trennung als phosphorsaures Salz, da sie die genaueste, aber gleichzeitig auch die umständlichste ist. Bei allen Methoden werden die Alkalimetalle durch Eindampfen (und wenn Ammoniumsalze zugegen sind, durch Glühen) als Chlormetalle oder schwefelsaure Salze bestimmt (§ 17).

a. *Trennung als Magnesiumoxydhydrat.* Zur Fällung des Magnesiumoxydhydrates benutzt man Barytwasser, Kalkmilch oder Quecksilberoxyd. Die Ammoniumsalze entfernt man, ehe man zur Trennung schreitet, durch Glühen. 1) Bei der Benutzung des *Barytwassers* fügt man von demselben zur Lösung der Alkalimetalle und des Magnesiums, so lange

hinzu, als noch durch dasselbe Magnesium ausgefällt wird. Nachdem man die Lösung aufgekocht, wird das Magnesiumoxyd filtrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Zur Bestimmung des Magnesiums löst man das Oxydhydrat in Salzsäure, fällt zuerst das überschüssige Baryum durch Schwefelsäure, und hierauf das Magnesium als phosphorsaures Salz. 2) *Kalkmilch* kann ebenso wie Barytwasser angewendet werden. Nach dem Auswaschen wird das Oxydhydrat in Salzsäure gelöst; das Calcium wird mit Ammoniak und oxalsaurem Ammonium gefällt, und nach dem Auswaschen desselben das Magnesium als phosphorsaures Salz niedergeschlagen. 3) Bei Anwendung von *Quecksilberoxyd* müssen die Alkalimetalle und das Magnesium als Chlormetalle zugegen sein. Wenn Ammoniumsalze zugegen sind, müssen sie durch Glühen entfernt werden. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, dann Salzsäure zugefügt und mit feuchtem Quecksilberoxyd behandelt. Die Operation geschieht in einem Porzellantiegel, welcher 1—2 Stunden auf einem Wasserbade unter öfterem Umrühren des Inhaltes erwärmt wird. Die Lösung wird im Schrank mit Abzug zur Trockne gebracht und im bedeckten Tiegel bis zur vollständigen Entfernung der Quecksilberverbindungen geglüht. Beim Behandeln mit Wasser werden die Alkalimetalle ausgezogen. Das unlösliche Magnesiumoxydhydrat wird gewaschen und gewogen. Die genaueste der vorgeführten Methoden ist die Fällung mit Quecksilberoxyd. Bei allen diesen Methoden gehen Spuren von Magnesiumoxydhydrat mit in Lösung (es ist etwas löslich), aber die Menge des letzteren kann nach der Bestimmung der Alkalien als schwefelsaure Salze, bestimmt werden, indem man dieselben in einer kleinen Menge Wasser auflöst, abfiltrirt und das ungelöst gebliebene Magnesiumoxyd wägt.

b. *Trennung durch Bildung von kohlensaurem Magnesium.* 1) Die Lösung des Magnesiumsalzes und der Salze der Alkalien wird in einer Platinschale auf dem Wasserbade mit einem Ueberschusse von *Oxalsäure* zur Trockne verdampft (die Oxalsäure verdrängt die Salzsäure und Salpetersäure, aber nicht Schwefelsäure). Die Menge der Oxalsäure nimmt man so, dass sie zur Bildung von sauren (sogenannten 4fach sauren) oxalsauren Salzen der Alkalimetalle hinreichend sein würde. Des Magnesiumsalz geht in oxalsaures Salz über, welches beim Glühen kohlensaures Magnesium und schliesslich Oxyd gibt. Wenn man nun die geglühte Masse mit Wasser behandelt, werden die kohlensauren Alkalien gelöst; nach dem Auswaschen der Magnesia löst man dieselbe in Salzsäure und fällt sie mit phosphorsaurem Natrium. Wie bereits gesagt, steht auch diese Methode der letzteren an Genauigkeit nach. 2) Man fällt die Lösung mit Ammoniak und *kohlensaurem Ammonium* und lässt sie 24 Stunden stehen. Der Niederschlag des Doppelsalzes von kohlensaurem Magnesium und Ammonium wird mit Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammonium enthält, gewaschen. Nach dem Glühen wird die Magnesia gewogen. Bei Gegenwart von Kalium wäscht man die erhaltene Magnesia mit Wasser (kohlensaures Kalium, welches anfangs als Doppelsalz ausgefällt wurde, wird dadurch entfernt) und glüht von Neuem.

c. *Die Trennung als phosphorsaures Ammonium-Magnesium* ist die genaueste Methode zur Trennung des Magnesiums von den Alkalimetallen. Zur Lösung fügt man Chlorammonium und fällt mit phosphorsaurem Ammonium. Das phosphorsaure Ammonium-Magnesium wird filtrirt und gewogen. Im Filtrat entfernt man durch Eindampfen das freie Ammoniak, und entfernt mit essigsaurem Blei den Ueberschuss des

phosphorsauren Ammoniums, welches zum Niederschlagen benutzt wurde. Der Ueberschuss von essigsaurem Blei wird durch Schwefelwasserstoff oder Ammoniak und kohlensaures Ammonium entfernt (die Bedingungen s. bei Blei). In der Lösung verbleiben die Alkalisalze und der Ueberschuss des benutzten Ammoniumsalzes, deren Bestimmung nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt wird (§ 17). Anstatt mit essigsaurem Blei entfernt man den Ueberschuss der Phosphorsäure besser mit kohlensaurem Silber; den Ueberschuss dieses mit Salzsäure. Die Alkalimetalle werden dann als Chlormetalle in der Lösung erhalten, und als solche bestimmt.

Anhang

zur zweiten Gruppe der Metalle.

1.

Analyse der natürlichen Verbindungen der Metalle der II. Gruppe. Baryum, Strontium und Calcium finden sich in der Natur hauptsächlich als schwefelsaure und kohlensaure Salze. Schwefelsaures Baryum (Schwerspath), schwefelsaures Strontium (Cölestin) und schwefelsaures Calcium (Gyps, Anhydrit) sind in Wasser und Säuren unlöslich; sie werden durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien in lösliche Verbindungen übergeführt (vergl. § 22). Kohlensaures Baryum (Witherit), kohlensaures Strontium (Strontianit) und kohlensaures Calcium (Kalkspath, Marmor) sind in Säuren löslich: Witherit nur beim Erwärmen. Calcium findet sich auch als phosphorsaures Salz (Apatit, Phosphorit u. a.), als Fluorcalcium (Flussspath) und ebenfalls in Silicaten (die Analyse vergl. IV. Abtheilung, Beispiele). Magnesium macht einen Bestandtheil vieler Silicate aus (Augit, Hornblende, Serpentin, Talk, Olivin u. a.), deren Analyse in der II. Abtheilung behandelt wird. Magnesium findet sich ausserdem als kohlensaures Salz (Magnesit, Bitterspath, Dolomit). Diese Mineralien sind in Säuren löslich. In Wasser löslich ist der Carnallit $KMgCl_3$, und noch einige andere Kalium- und Magnesium-Doppelsalze (z. B. schwefelsaure), welche sich in den oberen Schichten des Steinsalzlagers bei Stassfurt finden (vergl. IV. Abtheilung, Beispiele).

2.

Anwendung der Verbindungen der Metalle der II. Gruppe bei der Analyse. Baryum- und Calciumverbindungen werden bei der Analyse angewendet. Die Oxyde derselben werden in denselben Fällen wie die Oxyde der Alkalien, aber mit dem Vorzuge angewendet, dass sie leichter aus Lösungen zu entfernen sind. Die Ausfällung der Magnesia, die Ausscheidung des Ammoniaks mit Baryt oder Kalk wurde schon in §§ 31 und 15 angeführt. Wir erwähnen noch die Anwendung des Aetzbaryts zur Absorption der Kohlensäure, dann die Analyse der Silicate durch Schmelzen mit den Oxyden, den kohlensauren Salzen und den Chlorverbindungen des Baryums und Calciums (vergl. II. Abtheilung). Kohlensaures Baryum wird ausserdem zur Fällung der Oxyde von der Formel R_2O_3 verwendet; vergl. § 36.

Dritte Gruppe der Metalle.

Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt, (Beryllium, Yttrium, Cer, Didym, Lanthan, Zirkon, Thor, Titan, Tantal, Niob, Uran, Indium, Thallium).

§ 33. Ausser den beiden ersten Metallen (und auch dem grösseren Theile der in der Klammer befindlichen Metalle), welche in wässrigen Lösungen keine Schwefelverbindungen bilden, besitzen die Schwefelverbindungen der übrigen Metalle die allgemeine Formel RS; sie sind in Säuren löslich, und deshalb werden sie aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht ausgefällt. Die Schwefelverbindungen der Metalle dieser Gruppe werden durch Schwefelammonium (oder andere lösliche Schwefelmetalle), d. h. Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung niedergeschlagen. Schwefelammonium ist das allgemeine Reagens auf diese Metallgruppe: Aluminium und Chrom (und der grössere Theil der seltenen Metalle) werden durch die Einwirkung von Schwefelammonium als Oxyde von der Formel $R_2 O_3$ ausgefällt.

Characteristik der Untergruppen. Die dritte Metallgruppe enthällt Metalle von verschiedenem chemischen Character. Die Eigenschaften der Metalle, die bei der Analyse benutzt werden, machen eine Theilung der ganzen Gruppe in Untergruppen von chemisch ähnlichen Metallen möglich. Eine solche Theilung erfordert die Bekanntschaft mit einigen Eigenschaften der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen dieser Metalle.

Die Sauerstoffverbindungen der zu betrachtenden Metalle sind sehr verschiedenartig; für unsere Zwecke ist es hinreichend uns mit den Oxydulen und mit den Oxyden bekannt zu machen.

—	—	FeO	MnO	CoO	NiO	ZnO
$(Al_2)O_3$	$(Cr_3)O_2$	$(Fe_2)O_3$	$(Mn_2)O_3$	$(Co_2)O_3$	$(Ni_2)O_3$	

In der ersten Reihe stehen die Sauerstoffverbindungen der allgemeinen Formel RO, *die Oxydule*. Sie geben leicht Salze; welche zum Unterschied von den Oxydsalzen Oxydulsalze heissen. Indem sie sich mit einem Atom Sauerstoff zur Bildung eines Oxydules verbinden, treten die Metalle dieser Reihe mit zwei Atomen eines Haloïdes in Verbindung, ihre Chlorverbindung ist dann RCl_2. Bei der Bildung von Salzen ersetzen die Metalle in den Säuren zwei Atome Wasserstoff und haben z. B. die schwefelsauren Salze die Formel RSO_4. Für Aluminium ist eine solche Oxydationsstufe nicht bekannt. Für Chrom sind die hierher gehörigen Verbindungen (z. B. $CrCl_2$) bekannt, aber sie sind so unbeständig, dass sie unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht existiren können, und in Oxydsalze übergehen.

Die zweite Reihe der Sauerstoffverbindungen sind die *Oxyde*[1]; ihre allgemeine Formel ist $(R_2)O_3$. Nur für Zink ist ein derartiges Oxyd nicht bekannt. Die aufgeführten Oxyde zeigen in ihrem chemischen Charakter, bezüglich der Bedingungen ihrer Beständigkeit und der Fähigkeit Salze zu bilden, grosse Verschiedenheit. Eine Eigenschaft besitzen aber alle — die Eigenschaft aus ihren Lösungen in der Kälte durch kohlensaures Baryum ausgefällt zu werden. Die Oxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens gehen leicht in die entsprechenden Chlorverbindungen über, z. B. Eisenchlorid $(Fe_2)Cl_6$; mit Sauerstoffsäuren geben sie Salze, z. B. schwefelsaures Eisenoxyd $(Fe_2)(SO_4)_3$. Die Oxydsalze dieser Metalle sind alle gut bekannt und sind beständig; von Aluminium sind nur diese bekannt. Manganchlorid $(Mn_2)Cl_6$, ist eine sehr unbeständige Verbindung, die Salze mit den Sauerstoffsäuren sind von Manganoxyd fast unbekannt. Die Kobaltverbindung, Chlorkobalt $(Co_2)Cl_6$, existirt nur in Lösung und in der Kälte (übrigens sind die Kobaltiaksalze und das salpetersaure Kobaltoxyd relativ beständig). Nickeloxyd $(Ni_2)O_3$ ist nicht fähig Salze zu geben. In Folge der verschiedenartigen Beständigkeit der Chlorverbindungen zeigen sie nicht gleiches Verhalten zu Salzsäure. Die Oxyde des Aluminiums, des Chroms und Eisens entwickeln aus ihr nicht Chlor, ihre Chlorverbindungen sind beständig; die übrigen Verbindungen des Mangans, Kobalts, Nickels entwickeln Chlor, indem sie in Oxydulsalze übergehen, z. B.:

$$(Ni_2)O_3 + 6\,HCl = 2\,NiCl_2 + Cl_2 + 3\,H_2O$$

Wenn man Superoxyde im analytischen Sinne als solche Sauerstoffverbindungen auffasst, welche bei der Einwirkung von Salzsäure Chlor entwickeln, so kann man diese Verbindungen Superoxyde nennen. In dieser Beziehung sind sie den höheren Oxydationsstufen, die bei diesen Metallen vorkommen, analog, z. B. entwickelt das Maganüberoxyd MnO_2, die Magansäure MnH_2O_4, die Uebermangansäure $MnHO_4$, die Chromsäure CrH_2O_4, bei Einwirkung von Salzsäure Chlor. Diese leichte Abgabe des Sauerstoffes geschieht auch bei hoher Temperatur. Beim Glühen sind die Oxyde des Aluminiums, des Chroms und des Eisens beständig; die Oxyde des Mangans und Kobalts werden zum

[1] Die Frage von der Molekularformel der Oxydverbindungen des Eisens, Aluminiums und Chroms ist noch nicht gelöst. Eisenchlorid wird z. B. als Fe_2Cl_6 und $FeCl_3$ angesehen. Da wir die erste Formel annehmen, so werden die Eisenatome in dieser und anderen Oxydverbindungen in Klammern gesetzt werden, damit angezeigt wird, dass in den Oxydverbindungen beide Eisenatome ungetrennt aus einer Verbindung in die andere übergehen. Durch die Klammer werden so die Eisenoxydatome in den Formeln sichtbar. Aehnliche Zeichen sind für die Chrom- und Aluminiumverbindungen eingeführt.

Theil reducirt und geben die intermediären Verbindungen Mn_3O_4 und Co_3O_4; Nickeloxyd wird vollständig zu Nickeloxydul, NiO, reducirt. Als Schlussfolgerung aus dem Studium der Sauerstoffverbindungen ergibt sich die Ausscheidung von Aluminium, Chrom und der oxydischen Verbindungen des Eisens in eine besondere Untergruppe (1. Untergruppe); bei diesen Metallen sind auch die Schwefelverbindungen nicht bekannt.

Die übrigen Metalle theilen wir nach dem verschiedenen Verhalten ihrer Schwefelverbindungen zu verdünnten Säuren in Untergruppen ein. Die Schwefelverbindungen des Eisens (Oxyduls), des Mangans und Zinks sind in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff leicht löslich, indem sie Chlormetalle geben. Schwefelnickel und Schwefelkobalt werden nicht zersetzt und sind in verdünnter Salzsäure nahezu unlöslich.

Die dritte Gruppe der Metalle wird auf diese Weise in drei Untergruppen eingetheilt. Wenn wir für alle die für die Gruppen weiter oben gegebene allgemeine Characteristik beibehalten (durch Schwefelammonium ausgefällt, und durch Schwefelwasserstoff nicht ausgefällt zu werden), so werden die Untergruppen in folgender Weise characterisirt:

1. Untergruppe: Aluminium, Chrom, Eisen (Oxydverbindungen). Die Sauerstoffverbindungen von der Formel $(R_2)O_3$ werden durch kohlensaures Baryum in der Kälte niedergeschlagen; sie geben unlösliche basisch essigsaure Salze (ausser Chrom) und keine Schwefelverbindungen in wässrigen Lösungen.

2. Untergruppe: Eisen (Oxydulverbindungen), Mangan, Zink. Die Oxydule von der Formel RO werden weder durch kohlensaures Baryum, noch als basisch essigsaure Salze gefällt; die Schwefelverbindungen RS sind in verdünnten Säuren löslich.

3. Untergruppe: Nickel, Kobalt. Die Oxydule von der Formel RO werden weder durch kohlensaures Baryum, noch als basisch essigsaure Salze gefällt. Die Schwefelverbindungen RS sind in verdünnten Säuren unlöslich.

Anmerkung. Bevor wir zum Studium der Metalle der III. Gruppe übergehen, müssen wir uns vorher mit einigen Manipulationen bekannt machen. Glühen nennt man das Erhitzen bis zu einer sehr hohen Temperatur, gleichviel, ob eine Veränderung der geglühten Substanz dabei eintritt, oder nicht. Das Glühen wird zu verschiedenem Zwecke vorgenommen, und deshalb auch verschieden ausgeführt. Wenn es bei der qualitativen Untersuchung benutzt wird (Prüfung der Feuerbeständigkeit oder Schmelzbarkeit gewisser Verbindungen u s. w.), so wird die Operation in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre ausgeführt. Gewöhnlich wird aber das Glühen in einem Tiegel vorgenommen. Wenn beim Glühen die Substanz schmilzt (von selbst oder beim Hinzufügen einer bekannten Substanz), so heisst die Operation das

Schmelzen. Das Schmelzen wird selten angewendet um den Körper im geschmolzenen Zustande zu erhalten, gewöhnlich benutzt man es zu gewissen chemischen Reactionen.

Erste Untergruppe der dritten Gruppe der Metalle.

Aluminium, Chrom, Eisen (Oxydverbindungen).

Wegen der Nichtfällbarkeit durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung und wegen ihres Verhaltens gegen Schwefelammonium, mit dem sie Aluminiumoxyd, Chromoxyd und Schwefeleisen geben, gehören diese Metalle zur dritten Gruppe. Die Kennzeichen der 1. Untergruppe sind: die Oxyde von der Formel R_2O_3 werden in der Kälte durch kohlensaures Baryum gefällt; Aluminium und Eisen geben in Wasser unlösliche basisch essigsaure Salze.

§ 34. **Die Verbindungen der Metalle der 1. Untergruppe.** Diese Untergruppe umfasst Metalle, die bezüglich ihres chemischen Characters sich in hohem Grade ähnlich sind. Die Eigenschaften der *Metalle* sind bei den speciellen Reactionen angegeben. Die *Oxyde* werden bei den allgemeinen Reactionen ausführlich studirt. Die *Schwefelverbindungen* sind bekannt, bilden sich aber nur bei Abwesenheit von Wasser und werden durch letzteres unter Ausscheidung von Metalloxyden zersetzt. Von den Reactionen der Bildung dieser Verbindungen auf wässrigem Wege ist in letzterer Zeit eine einzige angegeben worden: das Hydrat von $(Fe_2)S_3$ bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Eisenoxydsalze bei Gegenwart von unterchlorigsaurem Natrium.

Die Salze. Da die Oxyde schwache Basen sind, so verbinden sie sich nicht mit schwachen Säuren: es sind die Schwefelverbindungen, die unterschwefligsauren und die schwefligsauren Salze nicht bekannt; kohlensaure Salze und zwar nur basische geben Eisen und Chrom. Mit den starken Säuren bilden sie gut deffinirte Salze. Die essigsauren, salpetersauren, schwefelsauren Salze sind in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen verliert der grösste Theil der Salze Säure: die salpetersauren Salze bilden schon bei 250°, die schwefelsauren Salze beim Glühem wasserfreie Oxyde. Die schwefelsauren Salze von der Formel $(R_2)(SO_4)_3$ bilden mit den schwefelsauren Salzen der Alkalien und des Ammoniums Doppelsalze, *Alaune*, z. B.: $K_2(Al_2)(SO_4)_4$, $K_2(Cr_2)(SO_4)_4$, $K_2(Fe_2)(SO_4)_4$. Diese Salze krystallisiren in Octaëdern mit 24 Molekülen Krystallwasser (schwefelsaures Manganoxyd gibt gleichfalls solche Verbindingen). Die Chlorverbindungen von der Formel $(R_2)Cl_6$ sind in Wasser löslich, aber verlieren beim Eindampfen ihrer Lösungen zur Trockne entweder ganz, oder zum Theil Salz-

säure. Die wasserfreien Chlorverbindungen sind bei höherer Temperatur flüchtig (über die Chlorverbindungen muss man das, was bei den bezüglichen Metallen gesagt ist vergleichen). Unlöslich in Wasser sind die Oxyde, die phosphorsauren Salze und die basischen Salze vieler Säuren, deren neutrale Salze löslich sind; alle diese Verbindungen sind ausser einigen wenigen in Säuren löslich.

Da die Oxyde schwache Basen sind, so werden ihre Salze leicht durch Wasser zersetzt und verlieren Säure. Bei vollständiger Zersetzung durch Wasser entstehen Oxyde, so z. B.:

$$(Al_2)(C_2H_3O_2)_6 + 6H_2O = (Al_2)(HO)_6 + 6C_2H_4O_2$$

Ist die Zersetzung durch Wasser nicht vollständig, so bilden sich basische Salze, z. B.:

$$(Al_2)(C_2H_3O_2)_6 + 2H_2O = (Al_2)(HO)_2(C_2H_3O_2)_4 + 2(C_2H_4O_2)$$

Die Formeln der einfachsten basischen Salze entsprechen den Formeln der Oxydhydrate in denen die Hydroxylgruppen durch Säurereste vertreten werden. Zu solchen einfachen basischen Salzen gehört das oben angeführte basisch essigsaure Aluminium. Den basischen Salzen kann man sehr oft gar keine Formeln geben, da sehr viele solche Salze existiren können, und die Zusammensetzung des sich bildenden Salzes vollkommen von den Bedingungen des Versuchs abhängt: von der Temperatur, von der Menge des Wassers u. s. w. Bei der Bildung der basischen Salze dürfen, wie aus dem oben gesagten folgt, freie Säuren nicht zugegen sein.

Da die Oxyde des Aluminiums und des Chroms schwache Basen sind, so haben sie die Fähigkeit sich mit Basen zu verbinden; bekannt ist z. B. eine Verbindung des Aluminiumoxydes mit dem Kali $K(Al_2)O_4$, Kaliumaluminat (Thonerdekali), oder eine Verbindung des Chromoxydes mit Zinkoxyd $Zn(Cr_2)O_4$. Säuren zersetzen diese Verbindungen. Eisen gibt keine derartigen Verbindungen (wenigstens keine von bestimmter Zusammensetzung).

Bei aller Aehnlichkeit der Eigenschaften dieser Metallverbindungen existiren doch einige Unterschiede, welche zur qualitativen Unterscheidung und quantitativen Bestimmung benutzt werden. Die Unterschiede werden dadurch bedingt, dass für Aluminium nur eine Oxydationsstufe, für Eisen und Chrom aber mehrere bekannt sind. Das Chrom gibt eine höhere Oxydationsstufe, die Chromsäure, CrO_3, und diese gestattet dasselbe sowohl zu unterscheiden als auch zu trennen; für Chrom ist deshalb das Oxydiren eine wichtige Reaction. Eisen gibt, ausser dem Oxyde, noch Eisenoxydul und diesen entsprechende Verbindungen, wodurch es sich von Aluminium und Chrom unterscheidet. Für die Eisenoxydverbindungen ist deshalb die Reduction eine wichtige Reaction.

Wir gehen nun zu dem Studium der Verbindungen des Alumi-

niums, Chroms und Eisens, deren Eigenschaften bei der Analyse angewendet werden, über.

Allgemeine Reactionen.

§ 35. **Die Oxydhydrate** von der allgemeinen Formel $(R_2)(HO)_6$ sind sowohl für die qualitative als auch für die quantitative Analyse sehr wichtig. Die Oxydhydrate sind in Wasser unlöslich, in Säuren sind sie unter Bildung von Salzen löslich. Bei der Ausfällung werden sie als gallertartige, voluminöse, schwer auszuwaschende Niederschläge ausgefällt. Aluminiumoxydhydrat ist weiss, Chromoxydhydrat graugrün oder grauviolett, je nach der Varietät der Chromsalze, die ausgefällt werden — der grünen oder violetten (vergl. § 40); Eisenoxydhydrat ist rothbraun. Wie bereits bemerkt, werden ausser den gewöhnlichen Reactionen zur Erlangung unlöslicher Oxyde, d. h. Fällung durch Aetzalkalien oder Ammoniak, die zu betrachtenden Oxydhydrate des Aluminiums und Chroms wegen ihrer Unfähigkeit die entsprechenden Salze zu geben, auch durch kohlensaure, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze und lösliche Schwefelmetalle niedergeschlagen. Die Oxydhydrate sind in Säuren leicht löslich. Wir betrachten jede dieser Reactionen der Bildung von Oxydhydraten.

Bedingungen zur vollständigen Ausfällung der Oxydhydrate. Die angeführten Reagentien fällen entweder nicht vollkommen oder gar nicht Oxydhydrate aus. Die nichtflüchtigen organischen Säuren, z. B. Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure u. a. können je nach ihrer Menge den Niederschlag unvollkommen machen, ja bei genügender Menge die Fällung der Oxydhydrate ganz verhindern. Der Grund davon liegt in den Eigenschaften der Salze dieser organischen Säuren. Weinsaures und citronensaures Aluminiumoxyd sind beide in Wasser leicht löslich; sie fällen bei der Einwirkung von Aetzkali, Ammoniak oder kohlensauren Salzen kein Oxydhydrat, sondern bilden lösliche *Doppelsalze*, z. B. ein Doppelzalz von Aluminium und Kalium u. a. Von diesen Doppelsalzen ist z. B. das weinsaure Salz $K_2(Al_2)(C_4H_4O_6)_4$ und andere bekannt. Durch diese Eigenschaft, d. h. die Bildung solcher Salze, erklärt sich auch die unvollkommene oder gar nicht erfolgende Fällung, wenn bei Gegenwart der eben genannten organischen Säuren die Salze des Aluminiums, Chroms und Eisens gefällt werden. Nicht nur die organischen Säuren, sondern im Allgemeinen nichtflüchtige organische Substanzen, z. B.: Zucker, Cellulose, Theile des Filters machen die Fällung, besonders des Aluminiumoxydhydrates unvollkommen. Auch hier ist die Bildung löslicher Doppelverbindungen die Ursache. Zur vollständigen Fällung der Oxyde ist es nothwendig, alle organischen Substanzen, wenn sie zugegen sind, zu zerstören (vergl. § 44. a.).

Indem wir zum Studium der allgemeinen Reactionen übergehen, wollen wir unser Augenmerk auf das zu Anfang des § 22 darüber im Allgemeinen Gesagte richten.

§ 36. **Bildung der Oxydhydrate.** *a. Reaction des kohlensauren Baryums,* eine der wichtigsten Reactionen auf die Salze der

zu betrachtenden Metalle, erfolgt nach der Gleichung, in welcher wir z. B. das Aluminiumsalz nehmen:

$$(Al_2)Cl_6 + 3BaCO_3 + 3H_2O = (Al_2)(HO)_6 + 3BaCl_2 + 3CO_2$$

Die Reaction des kohlensauren Baryums wird ausschliesslich zur Trennung der Metalle dieser Untergruppe von der 2. und 3. Untergruppe angewendet und deshalb muss man die Bedingungen zur vollständigen Trennung und die Bedingungen der vollkommenen Fällung betrachten.

Die zu untersuchende Lösung darf keine Schwefelsäure enthalten, d. h. mit anderen Worten die Trennung ist unmöglich, wenn sich die Metalle der dritten Gruppe als schwefelsaure Salze vorfinden, weil dieselben das kohlensaure Baryum zersetzen. Wenn wir als Beispiel schwefelsaures Nickel nehmen

$$NiSO_4 + BaCO_3 = NiCO_3 + BaSO_4$$

so sieht man, dass bei der Reaction unlösliches kohlensaures Nickel, welches im Niederschlage zusammen mit den Oxydhydraten der 1. Untergruppe sein würde, gebildet wird. Eine Trennung unter diesen Umständen ist, wie man sieht, nicht auszuführen. Die Prüfung und Entfernung der Schwefelsäure ist nothwendig. Bei dem systematischen Gange der Analyse wird dieser Forderung durch Fällen mit Schwefelammonium Genüge geleistet. Da man gewöhnlich Lösungen von Alaunen hat, ist es beim Studium dieser Reaction nothwendig, dieselben in Chlorverbindungen zu verwandeln. Gleichzeitig möchten wir aber die Aufmerksamkeit auf noch einen Punkt lenken, nämlich den, dass kohlensaures Baryum sämmtliche Oxyde nach den Formel R_2O_3 aus den Lösungen ihrer Salze fällt, also auch Mn_2O_3 und Co_2O_3. Trotzdem kann aber die Trennung der ersten Untergruppe von den anderen Untergruppen genau erfolgen, da bei dem systematischen Gange der Analyse infolge der Anwendung des Chlor- und Schwefelwasserstoffes die Salze des Manganoxydes sowie des Kobaltoxydes nicht in Lösung verbleiben können. Dies sind die theoretischen Forderungen für die Anwendung des kohlensauren Baryums bei den Trennungen. Gehen wir nun zu den Bedingungen für die vollkommene Fällung über.

Da die Reaction zwischen einem festen Körper und einer Lösung vor sich geht, muss das Baryumsalz frisch gefällt, nicht trocken, sondern mit Wasser angerührt (Milch) sein und darf nicht lange unter Wasser aufbewahrt werden. Letzteres deswegen nicht, weil das amorphe kohlensaure Baryum nach und nach in krystallinisches, welches die Oxyde schwer ausfällt, übergeht. Das kohlensaure Baryum muss bei seiner Darstellung vollkommen ausgewaschen werden. Wir betrachten jetzt, wie man beim Ausfällen verfahren muss. Die Lösung, in der die Oxydhydrate ausgefällt werden, muss neutral oder schwach

sauer reagiren. Um nicht zu viel kohlensaures Baryum umsonst zu verbrauchen, muss man, wenn die Lösung sauer ist, mit kohlensaurem Natrium neutralisiren, indem man von einer Lösung desselben tropfenweise zusetzt, bis eine bleibende Trübung eintritt. Die entstandene Trübung beseitigt man durch Lösen in wenigen Tropfen Salzsäure, fügt den mit Wasser angerührten Baryt hinzu und lässt in *der Kälte* (wenigstens 12 Stunden) stehen[1]). Wenn nicht hinreichend kohlensaures Baryum zugefügt wird, ist die Fällung unvollständig. Eine Chromsalze enthaltende Lösung schlägt sich langsamer nieder als eine Aluminium- und Eisensalze enthaltende. Die Reaction ist nicht so einfach wie aus der zu Anfang des Paragraphen aufgeführten Gleichung hervorgeht. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist sehr complicirt: ausser den Oxydhydraten (die den grössten Theil ausmachen) werden theils basisch kohlensaure Salze, theils basische Salze von Säuren, deren Salze genommen wurden, gebildet, und endlich ist auch der Ueberschuss des genommenen Baryts, der nicht mit eingewirkt hat, ebenfalls im Niederschlage. Die weitere Bearbeitung des Niederschlages bei der Analyse ist bei der Trennung der 2. Untergruppe von der 1., § 50 b, erklärt. Beim Studium muss diese Reaction mit einem jeden Metalle für sich ausgeführt werden. Wir überlassen es dem Studirenden selbst einen Controlversuch bezüglich der Vollständigkeit der Ausfällung bei jedem Versuche anzustellen.

b. Die Reactionen der Aetzalkalien. Die Bildung der Oxydhydrate bei dieser Reaction und ihr Verhalten zu einem Ueberschusse des Alkalis ist ebensowohl als qualitative Reaction, wie auch theilweise als Trennungsreaction wichtig. Die Hydrate des Aluminiumoxydes und des Chromoxydes sind in Aetzkali löslich; Thonerde gibt ein Kaliumaluminat $K_2(Al_2)O_4$. Eisenoxyd löst sich nicht in Aetzkali. Die quantitative Anwendung dieser Reaction betrachten wir bei den speciellen Reactionen.

Was die Anwendung der Reaction zu Trennungen anlangt, so muss man sagen, dass bei gleichzeitiger Gegenwart der Metallsalze dieser Untergruppe sich ihr Verhalten zu den Aetzalkalien ändert. Bei Gegenwart von Chromoxyd und Eisenoxyd löst Kali auf der einen Seite nicht die ganze Menge des Chromoxydes, und andererseits geht etwas Eisenoxyd mit in Lösung. Noch schlechter wird Chromoxyd bei Gegenwart von Bleioxyd, Zinkoxyd, Magnesia, Kalk, Nickeloxydul, Kobaltoxydul u. a. gelöst, infolge einer Bildung von Verbindungen

[1]) Das kohlensaure Baryum wirkt in vielen Fällen beim Erwärmen anders als in der Kälte, so wirkt dasselbe z. B. in der Kälte auf die Zinksalze nicht ein, beim Kochen wird indessen Zinkoxyd gefällt.

dieser Oxyde mit Chromoxyd, ähnlich den Aluminaten, z. B. $Mg(Cr_2)O_4$ (Eisenoxydul-Chromoxyd $Fe(Cr_2)O_4$ ist eine Verbindung, die ebenfalls hierher gehört), welche in Aetzalkali unlöslich sind. Die Unlöslichkeit dieser Verbindungen in Aetzkali wird besonders bei dem folgenden Versuche anschaulich. Zinkoxyd löst sich in Aetzkali auf: wenn man diese Lösung zu einer Lösung von Chromoxyd in Kali giesst, wird eine in Aetzalkali unlösliche Verbindung beider Oxyde $Zn(Cr_2)O_4$ niedergeschlagen. Je nach der Menge der anderweitigen Oxyde kann es bezüglich des Chromoxydes vorkommen, dass ein Theil derselben mit Chromoxyd zusammen in Lösung geht. Nicht nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Metalloxyden anderer Gruppen, sondern auch bei Anwesenheit des Chromoxyds allein, kann die Reaction der Aetzalkalien zur Trennung von Eisenoxyd und Thonerde nicht angewendet werden. Nur bei nachgewiesener Abwesenheit von Chrom kann diese Reaction zur Trennung der Thonerde von Eisenoxyd benutzt werden. Die Oxyde werden in der Kälte mit Aetzkali behandelt und dann filtrirt: Eisenoxyd bleibt auf dem Filter und im Filtrate haben wir das Kaliumaluminat, von dem das Aluminiumoxyd, wie bei den speciellen Reactionen angegeben ist, getrennt wird.

c. Reaction des Ammoniaks. Ammoniak fällt bei Einwirkung auf Aluminium, Chrom und Eisenoxydsalze, Oxydhydrate. Thonerde ist in Ammoniak kaum löslich, Chromoxyd ist etwas leichter löslich. Eisenoxyd ist ganz unlöslich (s. specielle Reactionen).

d. Einwirkung der kohlensauren Salze des Kaliums, Natriums und Ammoniums. Die Bildung basischer Salze oder richtiger der Oxydhydrate und basisch kohlensaurer Salze geschieht unter Abscheidung von Kohlensäure. Der Ueberschuss des kohlensauren Salzes geht in doppeltkohlensaures Salz über:

$$(Al_2)Cl_6 + 3K_2CO_3 + 3H_2O = (Al_2)(HO)_6 + 6KCl + 3CO_2$$

Das Verhalten zum Ueberschuss des Reagenses ist verschieden (vergl. die speciellen Reactionen).

e. Die Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Salze des Ammoniums und Chroms ist von H_2S-Entbindung begleitet: es werden Oxydhydrate gebildet. Als Beispiel wollen wir die Reaction auf Aluminiumsalze nehmen:

$$(Al_2)(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = (Al_2)(HO)_6 + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S$$

Schwefelverbindungen der zu betrachtenden Metalle werden nicht gebildet. In den Eisenoxydsalzen, die in ihren Eigenschaften gewöhnlich den Aluminiumsalzen nahe stehen, findet bei der Einwirkung von Schwefelammonium Reduction statt: das gebildete Oxydulsalz gibt mit neuen Mengen Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen FeS

$$(Fe_2)Cl_6 + (NH_4)_2S = 2FeCl_2 + 2NH_4Cl + S$$

$$FeCl_2 + (NH_4)_2S = FeS + 2NH_4Cl$$

Die Reaction mit Schwefelammonium wird zur Trennung dieser Untergruppe von den Metallen der zweiten Gruppe angewendet. Zur Lösung, der Chlorammonium zur vollständigen Ausfällung zugesetzt wurde, fügt man so lange Schwefelammonium hinzu, bis kein Niederschlag mehr gebildet wird, hebt einige Zeit (1 Stunde) die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefässe auf und filtrirt schliesslich. Das Hinzufügen von Chlorammonium ist empirisch gefunden worden, aller Wahrscheinlichkeit nach ist es auf die Zusammensetzung des Niederschlages von Einfluss (s. § 39). Die Fällung ist vollständig. Wie man mit dem Niederschlage weiter verfährt, wird beim systematischen Gange der Analyse angegeben.

f. Schwefligsaures und unterschwefligsaures Natrium. Na_2SO_2 und $Na_2S_2O_3$, fällen gleichfalls Aluminium und Chromoxydhydrat, weil die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze dieser Metalle nicht existiren. Bei der Einwirkung des einen oder des anderen dieser Reagentien findet Abscheidung von schwefliger Säure statt (die unterschwefligsauren Salze zerfallen in Schwefel und schweflige Säure).

$$(Al_2)Cl_6 + 3\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O = (Al_2)(HO)_6 + 6\,NaCl + 3SO_2$$

$$(Al_2)Cl_6 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = (Al_2((HO)_6 + 6NaCl + 3SO_2 + S_3$$

Eisenlösungen werden durch diese Reagentien nicht gefällt, die abgeschiedene schweflige Säure geht in Schwefelsäure über und reducirt die Eisenoxydverbindungen zu Eisenoxydulverbindungen (vergl. § 42. b).

$$(Fe_2)Cl_6 + Na_3S_2O_8 + H_2O = 2FeCl_2 + 2NaCl + SH_2O_4 + H_2O + S$$

§ 37. **Die wasserfreien Oxyde** des Aluminiums, Chroms und Eisens unterscheiden sich in vielen Stücken von den Hydraten. Die Reactionen, bei denen wasserfreie Oxyde gebildet werden, bestehen hauptsächlich im Glühen der Oxydhydrate oder ihrer Salze, welche leicht Säure abgeben, wie z. B. der salpetersauren und der Salze der organischen Säuren u. s. w. Aluminiumoxyd bildet je nach dem Grade des Glühens entweder ein weisses Pulver, oder eine Masse zusammengebackener Stückchen. Chromoxyd ist ein dunkelgrünes, Eisenoxyd ein braunes Pulver. Die wasserfreien Oxyde sind, auch wenn sie nur schwach geglüht sind, in Säuren äusserst schwer löslich. Weil es bei der Analyse vorkommt, dass dieselben, bevor sie gelöst werden sollen, geglüht wurden, ist ersteres eine wichtige Operation. Zur Auflösung von stark geglühtem Eisenoxyd ist das Behandeln mit Salzsäure hinreichend; hierbei wird folgendes Verfahren angewendet: das geglühte Oxyd wird mit rauchender Salzsäure übergossen, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und hierauf mit Wasser behandelt; Eisenchlorid wird von demselben gelöst. Für die Oxyde des Aluminiums und Chroms ist dieses Verfahren nicht genügend: dieselben geben im wasserfreien Zustande bei der Einwirkung von Säuren schwerer als Eisenoxyd Salze. Die Thonerde wird mit concentrirter Schwefelsäure (3 Thl. Schwefelsäure 1 Thl. Wasser) behandelt, indem die beim Eisenoxyd angegebene Methode befolgt, d. h. zuerst mit der Säure auf dem Wasserbade erwärmt, und dann mit Wasser behandelt wird. Chromoxyd wird am besten durch Glühen mit kohlensaurem Natrium und Salpeter in Lösung gebracht; es werden dabei leicht lösliche chromsaure Alkalisalze gebildet (s. specielle Reactionen § 40).

In der quantitativen Analyse wendet man zur Ueberführung der wasserfreien Oxyde in Lösung heftiges Erhitzen mit Schwefelsäure in

einer zugeschmolzenen Röhre an, zu gleichem Zwecke benutzt man auch das Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium, welches bei 600° in neutrales Salz und Säure zerfällt

$$2KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2SO_4$$

Bei den Aluminiumverbindungen benutzt man auch das Schmelzen mit Aetzkali (in einem Silbertiegel) oder mit kohlensaurem Natrium; hierbei beruht der Uebergang in Lösung auf der Bildung von Aluminaten.

§ 38. **Essigsaure Salze**[1]). Die neutralen essigsauren Salze von der allgemeinen Formel $(R_2)(C_2H_3O_2)_6$ sind in Wasser leicht löslich (die Bildung des Eisensalzes als qualitative Reaction auf Eisenoxydsalze ist in § 42 beschrieben). Die basischen Salze des Aluminiums und Eisens sind unlöslich (Chrom gibt keine unlöslichen Salze; sie werden *bei Abwesenheit von Chrom* zur Trennung des Aluminiums und Eisens von den Metallen der zweiten Untergruppe der dritten Gruppe benutzt.

Bevor wir zu den praktischen Methoden übergehen, ist es nicht überflüssig einige Worte über diese complicirten Reactionen zu sagen. Die basischen Salze werden durch Einwirkung von Wasser auf neutrale Lösungen von essigsauren Salzen gebildet (siehe § 35). Die Zusammensetzung des unlöslichen basischen Aluminiumsalzes ist folgende: $(Al_2)(C_2H_3O_2)_4(HO)_2 + H_2O$. Die Reactionen werden indessen dadurch complicirt, dass aus essigsauren Salzen lösliche Aluminium- und Eisenoxyde (durch Dialyse) abgeschieden werden können, welche sowohl durch hohe Temperatur als auch durch die Gegenwart von Salzen als Oxydhydrate ausgefällt werden. Auf diese Weise ist die Zusammensetzung der bei der Analyse erhaltenen Niederschläge sehr complicirt: bei den Eisenverbindungen besteht sie hauptsächlich aus Eisenoxydhydrat.

Die praktische Ausführung der Reactionen besteht in folgendem: die Lösung wird mit kohlensaurem Natrium neutralisirt bis eine Trübung, welche beim Umrühren nicht verschwindet, entsteht, dann gibt man heisses Wasser und eine genügende Menge essigsaures Natrium zu und kocht kurze Zeit; Niederschläge von basischen Salzen werden gebildet (das Eisensalz ist rothbraun, das Aluminiumsalz weiss). Man filtrirt die heisse Lösung, und fügt beim Auswaschen zum Wasser etwas essigsaures Natrium hinzu. Die weitere Behandlung des Niederschlages bei der Analyse ist im Gange der Analyse, § 50, beschrieben.

[1]) Die Essigsäure $H(C_2H_3O_2)$ ist, wie man aus der Formel sieht, eine einbasische Säure, sie ist eine leichtflüchtige Flüssigkeit, ihre Salze geben beim Glühen kohlensaure Metallsalze, oder wenn letztere beim Glühen nicht beständig sind — Metalloxyde.

Specielle Reactionen.

Aluminium. Al = 27.

§ 39. Aluminium ist ein weisses, leichtes Metall, sein spec. G. ist = 2,6. Es zersetzt Wasser nicht, sogar nicht beim Kochen. Salzsäure löst es leicht unter Freiwerden von Wasserstoff und Bildung von Chloraluminium. Die Alkalien, besonders Aetzkali, lösen dasselbe ebenfalls, indem Wasserstoff entweicht und ein Aluminat, Kalialuminat $K_2(Al_2)O_4$, gebildet wird:

$$2\,KHO + 2\,H_2O + Al_2 = K_2(Al_2)O_4 + 6\,H$$

Auf die Salze des Aluminiumoxydes bezieht sich alles was im Allgemeinen über die Metallsalze dieser Untergruppe gesagt wurde; vergl. § 34. Die Ueberführung unlöslicher Aluminiumverbindungen in lösliche vergl. § 37.

§ 39. **Reactionen der Aluminiumsalze.** Die zu analytischen Zwecken benutzten Eigenschaften sind fast alle schon bei den allgemeinen Reactionen erläutert worden; von ihnen betrachten wir hier die wichtigsten noch einmal.

Aluminiumoxydhydrat bildet einen gallertartigen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich ist. Er wird aus den Aluminiumsalzen durch folgende Reactionen abgeschieden:

Ammoniak gibt einen aus Oxydhydrat und basischem Salz bestehenden Niederschlag, welcher in grossem Ueberschuss des Fällungsmittels etwas löslich ist (Ammoniumsalze verringern die Löslichkeit). Jenes Verhalten zu Ammoniak muss man bei Aufsuchung kleiner Mengen von Aluminium immer im Auge behalten. Beim Kochen ist, weil Ammoniak ausgetrieben wird, die Fällung vollständig. Der Niederschlag des Oxydhydrates ist gallertartig, schwer mit Wasser auszuwaschen und hat die Zusammensetzung des normalen Hydrates $Al_2O_3\,3\,H_2O = (Al_2)(HO)_6$.

Aetzalkalien (s. § 36, b). Aluminiumoxyd löst sich leicht in überschüssigen Aetzalkalien, indem es lösliches Kalium-Aluminat $K_2(Al_2)O_4$ bildet. Als qualitatives Merkmal der Aluminiumsalze ist Ausscheidung von Aluminiumoxyd aus dieser Lösung wichtig. Die Lösung des Aluminates ist beim Erwärmen beständig, die Fällungsreactionen sind auf die Neutralisation des Alkalis gegründet. Man kann dies durch Einwirkung von Säuren, sogar durch Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, erreichen; in Schwefelkalium oder kohlensaurem Kalium ist Aluminiumoxydhydrat unlöslich. Direct irgend eine Säure, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, zu benutzen, ist nicht gut, weil ein unvorsichtiges Zufügen eines Ueberschusses derselben von Neuem das Aluminiumoxydhydrat löst. Man wendet zur Neu-

tralisation des Alkalis Ammoniumsalze an, was günstiger ist, da ein Ueberschuss des angewendeten Ammoniumsalzes den Gang des Versuches nicht beeinflusst. Gewöhnlich nimmt man Chlorammonium; wenn man zu dem Aluminat Chlorammonium zufügt, beginnt schon in der Kälte die Ausfällung und ist beim Kochen vollständig. Das Aetzkali zersetzt das Chlorammonium, gibt Chlorkalium und scheidet Ammoniak aus; wenn das Alkali neutralisirt ist, wird die Thonerde ausgefällt. Das Aluminiumoxydhydrat wird hierbei dichter und leichter auswaschbar, von der Zusammensetzung $Al_2O_3, 2H_2O$, ausgeschieden.

$$K_2Al_2O_4 + 2NH_4Cl + H_2O = Al_2O_3\,2H_2O + 2KCl + 2NH_3$$

Dies ist eine characteristische Reaction für die Aluminiumsalze. Die Aetzalkalien können hierbei durch Barythydrat ersetzt werden.

Die kohlensauren Salze der Alkalimetalle lösen den mit basisch kohlensaurem Salz gemischten Niederschlag des Aluminiumoxydhydrats etwas auf; beim Kochen erfolgt vollständige Abscheidung.

Kohlensaures Baryum (s. § 36, a) fällt in der Kälte vollständig Aluminiumoxydhydrat aus Lösungen.

Schwefelammonium fällt Aluminiumoxydhydrat. Zufügen von Chlorammonium beim Fällen (zum Zwecke der Trennung, s. § 36. 2) bewirkt aller Wahrscheinlichkeit nach eine Veränderung der Zusammensetzung des Niederschlages, wie bereits weiter oben bemerkt wurde.

Die Bildung von Aluminiumoxydhydrat durch Fällen mit einem schwefligsauren oder unterschwefligsaurem Salze wird ausschliesslich zur Trennung der Thonerde vom Eisen benutzt — dort wird sie auch beschrieben, s. § 42. a.

Die organischen nichtflüchtigen Säuren, z. B. Weinsäure, Citronensäure, hindern, wenn sie in hinreichender Menge zugegen sind, die Fällung des Aluminiumoxydhydrates mit den oben angeführten Reagentien vollständig. Die Erklärung dieser Erscheinung wurde in § 35 gegeben. Die anderen organischen Substanzen, z. B. Zucker, Cellulose, Stückchen vom Filter, machen die Fällung mit den in diesem § weiter oben angegebenen Reagentien unvollständig.

Wasserfreies Aluminiumoxyd (s. § 37) besitzt andere Eigenschaften; eine äusserst schwierige Löslichkeit in Säuren. — Wenn man wasserfreies Oxyd auf einem Platindrahte mit einem Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Kobalt befeuchtet und glüht, so zeigt sich, besonders nach dem Abkühlen, eine blaue Färbung. Es wird ein Kobaltaluminat (Thenard's Blau) gebildet. Diese Reaction kann übrigens, bezüglich der Gegenwart des Aluminiums, nicht vollkommen überzeugend sein, da noch viele andere Substanzen beim Glühen mit salpetersaurem Kobalt jene blaue Färbung zeigen.

Die basisch essigsauren Salze des Aluminiums sind in § 38 beschrieben. Sie sind ausschliesslich bei Trennungen wichtig.

Chrom, Cr = 52.

Chrom unterscheidet sich vom Aluminium und Eisen, wie bereits erwähnt wurde, hauptsächlich durch die Fähigkeit, eine höhere Sauerstoffverbindung, die Chromsäure, auf deren Eigenschaft die Reaction der Trennung gegründet ist, zu geben. Beim Chrom müssen deshalb das Chromoxyd und dessen Abkömmlinge, sowie die Chromsäure und die Ueberführung der Oxydes in Säure, und umgekehrt, betrachtet werden.

§ 40. **Chromoxydsalze.** Auf sie bezieht sich alles in § 34 Gesagte. Die Salze mit flüchtigen Säuren verlieren beim Glühen Säure und geben Chromoxyd. Wasserfreies Chromchlorid $(Cr_2)\,Cl_6$ ist flüchtig, von violetter Farbe, unlöslich in Wasser und Säuren und bildet sich nur bei solchen Reactionen, wo kein Wasser zugegen ist; Chromoxydhydrat ist indessen in Salzsäure leicht löslich, in der Lösung befindet sich das Hydrat des Chromchlorids. Die Chromoxydsalze sind deshalb bemerkenswerth, weil fast für jedes zwei Varietäten bekannt sind, eine grüne und eine violette. Chromoxydhydrat ist auch in mehren Varietäten bekannt.

Die grünen und violetten Salzlösungen des Chromoxyds. Nur die violetten Lösungen scheiden das aufgelöste Salz in Krystallen (von violetter Farbe) aus; die Lösungen der grünen Salze krystallisiren nicht, sondern bilden syrupartige Flüssigkeiten, aus denen im Laufe der Zeit (und bei genügender Wassermenge) sich violette Krystalle ausscheiden. In den Reactionen dieser zwei Arten von Chromsalzen besteht kein grosser Unterschied, wenn man von den Farben der Niederschläge absieht; aus den grünen Lösungen wird ein graugrüner, aus den violetten ein grauvioletter Niederschlag ausgefällt. Einigermaassen besteht ein Unterschied in der Bildung von phosphorsauren Chromoxydsalzen aus der einen und der anderen Lösung; die violetten Lösungen werden durch phosphorsaures Natrium sofort, die grünen erst nach einiger Zeit gefällt. Wir verweisen auf noch einen wichtigen Umstand: aus einer grünen Lösung des schwefelsauren Chromoxydes fällen Baryumsalze nicht die ganze Schwefelsäure (nur $^2/_3$) als schwefelsaures Baryum aus; aus der grünen Chromchloridlösung fällen Silbersalze nicht alles Chlor als Chlorsilber. Die violetten Lösungen werden vollständig ausgefällt. Beide Varietäten können gegenseitig umgewandelt werden. Die violetten Lösungen gehen mit der Zeit von selbst, schneller beim Kochen in grüne über; umgekehrt gehen die grünen, wie schon bemerkt wurde, in die violetten beim Krystallisiren über. In den Laboratorien hat man gewöhnlich zu den Versuchen eine Lösung von Chromalaun. In der Kälte bereitet ist die Lösung violett. Im Laufe der Zeit geht sie in die grüne über; aber da zum vollständigen Uebergange eine sehr lange Zeit erforderlich ist, verbleibt immer etwas violette Lösung, so dass man zu den Reactionen gewöhnlich ein Gemisch von grüner und violetter Lösung hat. Diese Erscheinungen sind auf die Einwirkung des Wassers zurückzuführen: die grünen Lösungen sind Lösungen basischer Salze.

Die Reactionen der Chromoxydsalze werden, wie dies bei dem Aluminium der Fall war, auf die Erhaltung des Oxydhydrates auf verschiedenen Wegen zurückgeführt (s. § 35).

Chromoxydhydrat. Ein gallertartiger Niederschlag von graugrüner oder grauvioletter Farbe, je nachdem derselbe aus der einen oder der anderen Lösung der Chromoxydsalze gefällt wurde, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. Die wichtigsten Fälle der Bildung (der Reactionen) sind folgende.

Aetzalkalien lösen, wenn sie im Ueberschusse sind, das anfangs ausgefällte Chromoxydhydrat und geben eine smaragdgrüne Lösung. Wir bemerken, dass die Gegenwart mehrerer anderer Oxyde die Löslichkeit des Chromoxyds in Aetzkali stark beeinflusst (s. § 36, b) und deshalb kann diese Eigenschaft nicht zur Trennung des Chroms von den anderen Metallen angewendet werden. Bei längerem Kochen scheidet sich das Chromoxyd aus der alkalischen Lösung vollständig aus. Zur Abscheidung kann man ausserdem, wie beim Aluminium, die Methoden, die auf das Neutralisiren des Alkalis gegründet sind (Chlorammonium), anwenden.

Ammoniak fällt Oxydhydrat, welches im Ueberschuss etwas löslich ist, indem es eine violette Flüssigkeit bildet. Beim Kochen ist die Fällung vollständig.

Kohlensaures Baryum fällt in der Kälte vollständig Oxydhydrat, gemischt mit basischem Salz. Vollständige Fällung findet erst nach längerer Zeit (12 Stunden) statt, die Bedingungen der Reaction s. § 36, a.

Schwefelammonium, schwefligsaure Alkalien fällen ebenfalls Oxydhydrat (s. § 36 u. f.)

Organische nichtflüchtige Säuren u. a. beeinflussen oder hindern die Fällung des Chromoxydes gänzlich (§ 35).

Wasserfreies Chromoxyd wird beim Glühen von Chromoxydhydrat erhalten. Da dasselbe in Säuren unlöslich ist, verfährt man, um es in Lösung zu bekommen, wie in § 39 angegeben ist. Die Auflösung des wasserfreien Chromoxydes durch Oxydation ist weiter unten ausführlicher beschrieben.

Da es bei der Analyse der Verbindungen der Metalle dieser Untergruppe unumgänglich nothwendig ist, vorher von der Gegenwart des Chroms unterrichtet zu sein, beschreiben wir in Folgenden eine wichtige Raction, die zu diesem Zwecke benutzt wird. Wasserfreies Chromoxyd besitzt die Eigenschaft (ähnlich den Oxyden mehrerer anderer Metalle) in geschmolzenem Phosphorsalz oder Borax sich unter Bildung einer smaragdgrünen Perle aufzulösen. Der Versuch wird auf folgende Art angestellt: das Oehr des Platindrahtes wird rothglühend gemacht und in das Glas mit Borax oder Phosphorsalz, $(NH_4)NaHPO_4$, getaucht. Das am Oehr gebliebene Salz wird in die Flamme des Gasbrenners gebracht. Zuerst entweicht Krystallisationswasser, dann erhält man eine durchsichtige geschmolzene Perle.

Auf die Perle wird das Chromoxyd gebracht und dann von Neuem in der Gaslampe geglüht; während des Schmelzens geht die Lösung des Chromoxydes vor sich. Die Farbe der Perle wird nach dem Erkalten beobachtet. Nicht nur Chromoxyd, sondern die Chromoxydverbindungen überhaupt zeigen diese Perlenfärbung. Aluminium- und Eisenoxyd beeinflussen die Reaction, zumal wenn sie in der Reductionsflamme (s. Anmerkung) vorgenommen wird, nicht. Es erscheint geboten die Theorie dieser Reaction zu besprechen. Das saure phosphorsaure Natrium-Ammonium verwandelt sich beim Erhitzen in der Gasflamme in metaphosphorsaures Natrium:

$$Na(NH_4)HPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O$$

Borax $Na_2B_4O_7$ verändert seine Zusammensetzung beim Schmelzen nicht. Beide Salze sind Salze unvollständiger Anhydrite (Polyanhydrite) der Phosphorsäure oder Borsäure; solche Salze gehen beim Schmelzen mit Basen in Salze der Orthosäuren (Orthophosphorsäure, Orthoborsäure) über, welche beim Versuch geschmolzen bleiben:

$$NaPO_3 + MnO = MnNaPO_4$$

Hieraus erklärt sich, warum nur die Basen sich im geschmolzenen Borax oder Phosphorsalz lösen; die Säureanhydrite z. B. Kieselerde, Zinnoxyd u. s. w. sind darin nicht löslich. Die Feuerbeständigkeit des Borsäureanhydrits sowie der Phosphorsäure erklärt, warum der Versuch auch mit den meisten Salzen gelingt, da die darin enthaltenen Säuren, durch die genannten bei hoher Temperatur verdrängt werden.

Anmerkung. Wenn ein und dasselbe Metall mehrere Oxydationsstufen hat, kann man je nach den Bedingungen unter denen das Schmelzen stattfindet verschieden gefärbte Gläser erhalten. Schon in § 11 sind die Eigenschaften der Flamme der Gaslampe theilweise (in Beziehung auf die Temperalurverbreitung) betrachtet worden; wir wenden uns jetzt zu den anderen Eigenschaften derselben. Wenn (durch Drehen der Trommel) die Oeffnung, durch welche Luft zu dem Gasbrenner tritt, etwas verkleinert wird, so kann man in der Flammen, ausser 1) dem inneren (dunkeln) und 2) dem äusseren Conus über dem dunkeln Conus, 3) ein wenig glänzendes Züngelchen unterscheiden. Der dunkle Conus der Flamme und besonders das leuchtende Züngelchen enthalten unverbrannten Kohlenstoff des Gases und besitzen gleichzeitig genügend hohe Temperatur, um Reductionsreactionen vornehmen zu können. Diese beiden Theile der Flammen heissen die Reductionsflamme, Der äussere Flammenkegel enthält die Verbrennungsproducte des Gases und der Luft; in diesem Theile der Flamme, der Oxydationsflamme, nimmt man die Oxydationserscheinungen vor. In der III. Abtheilung (im Anhange) kommen wir noch einmal ausführlicher auf diese Verhältnisse zurück. Zur Färbung der Perlen ist das eben gesagte vollkommen ausreichend, wenn schon wir noch angeben müssen, in welchem Theile der Conusse am besten diese Versuche bewerkstelligt werden. Wenn man die Oxydationsflamme benutzen will, so bringt man die Perle in die äusserste Schicht des äusseren Conus, aber nicht in den obersten Theil desselben (dort ist die Hitze nicht gross), snndern ungefähr in jene

Höhe, wo der innere dunkle Conus aufhört. Bei Reductionsversuchen wird die Perle an den Rand des oberen Theiles des inneren und äusseren Conus gebracht. Da die Dimensionen der Gasflamme nicht gross sind, so werden die Versuche am besten nur mit einer kleinen Perle an einem dünnen Platindrathe ausgeführt. Wie bereits gesagt, ist je nachdem man die Perle in verschiedene Flammentheile hält, die Färbung derselben verschieden. So gibt das Mangan in der Oxydationsflamme eine amethystfarbene Perle, in der Reductionsflamme — eine farblose.

Die Oxydation des Chromoxydes zu Chromsäure ist eine wichtige Reaction, da sie gestattet, das Chrom von den Metallen der II. und III. Gruppe zu trennen, und gleichzeitig eine characteristische qualitative Reaction ist. Chrom wird, da es der Entdeckung und Trennung des Aluminiums vom Eisen im Wege steht, sowohl bei der qualitativen als auch bei der quantitativen Analyse durch Oxydiren entfernt, indem man es in Chromsäure überführt. Diese Eigenschaft unterscheidet Chrom von Aluminium und Eisen.

1. *Oxydation mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium:* Feuchtes Chromoxyd löst man in concentrirter Salpetersäure unter Erwärmen, und wirft in die Lösung Stückchen von chlorsaurem Kalium. Das Gelingen hängt wesentlich von der Wassermenge im feuchten Chromoxyd ab; ist wenig Wasser zugegen so geht die Oxydation leicht und schnell von Statten und die Farbe der Lösung wird braun; beim Hinzufügen von Wasser erscheint die gelbe Farbe der Chromsäure. Die Reaction ist nicht genügend studirt worden, um die Processe, welche dabei vorgehen, zu erklären. Diese Reaction wird aber am meisten zur Oxydation des Chromoxydes bei qualitativen Arbeiten angewendet. Die Controlversuche werden weiter unten angegeben.

2. In alkalischer Lösung wird Chromoxyd leicht durch Chlor oder Bromwasser (oder ein unterchlorigsaures Salz) zu Chromsäure oxydirt:

$$(Cr_2)O_3 + 2KBrO + 4KHO = 2CrK_2O_4 + 3KBr + 2H_2O$$

Wenn es nothwendig ist, das Chrom durch Oxydation zu entfernen, ist es besonders bequem, dass die Oxydation mit Brom auch in neutraler Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Natrium erfolgen kann (s. Gang der Analyse). Diese Reaction ist aber keiner allgemeinen Anwendung fähig, da Mangan durch Halogene als Hyperoxydhydrat gefällt wird. Die folgenden Reactionen sind für die qualitative Analyse weniger wichtig.

3. *Oxydation mit Salpeter und Soda.* Man nimmt ein Gemisch dieser Salze (1 Thl KNO_3 und 2 Thl. Na_2CO_3) und zwar sechs mal mehr als das Chromoxyd, verreibt und mischt es in einem Mörser und glüht in einem Tiegel, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet und die Masse schmilzt. Wenn man die Schmelze mit kochendem Wasser behandelt, erhält man das Alkalisalz der Chromsäure in Lösung.

$$(Cr_2)O_3 + 3KNO_3 + K_2CO_3 = K_2Cr_2O_7 + 3KNO_2 + CO_2$$

Die Soda muss wasserfrei und das Chromoxyd gut getrocknet sein (bei 100°). Eine Unbequemlichkeit in der Anwendung des Salpeters besteht darin, dass beim Behandeln der Schmelze mit Wasser und Säure, salpetrige Säure (welche von dem salpetrigsaurem Kalium, das durch unvollständige Zersetzung des Salpeters entsteht, herkommt) einen Theil der Chromsäure wieder zu Chromoxyd reducirt; die erhaltene gelbe Lösung wird wieder grün. Bei der Oxydation des Chromoxydes mit Soda und chlorsaurem Kalium sind die Bedingungen die gleichen, wie bei Anwendung von Salpeter; wir bemerken, dass das chlorsaure Kalium sehr schnell durch die hohe Temperatur zersetzt wird, und dass leicht eine Explosion eintreten kann. Die Mischung muss 6 Thl. Soda auf 1 Thl. chlorsaures Kalium enthalten.

4. *Die Oxydation der Lösung des Chromoxydes in Aetzkali* kann auf verschiedene Weise geschehen. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd verwandelt sich die grüne Farbe schnell in die gelbe. Das Product der Reaction — chromsaures Bleioxyd, $CrPbO_4$ ist in Aetzkali gelöst; bei der Neutralisation mit Salpetersäure wird es als gelber Niederschlag abgeschieden:

$$(Cr_2)O_3 + 3PbO_2 = 2CrPbO_4 + PbO$$

§ 41. **Reactionen der Chromsäure und ihrer Salze.** Chromsäure CrH_2O_4 ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Anhydrit CrO_3 krystallisirt in rothen Nadeln. Von den Salzen der Chromsäure sind die der Metalle der I. und II. Gruppe (ausser Baryum) löslich; die übrigen sind in Wasser unlöslich, aber lösen sich zum Theil in Säuren. Die Ueberführung der unlöslichen Salze in lösliche beruht auf der Umwandlung in Alkalisalze, d. h. in Schmelzen mit kohlensaurem Natrium, einige geben auch schon beim Kochen mit Sodalösung Alkalisalz. Die Reactionen auf Chromsäure bestehen in der Erzeugung characteristischer unlöslicher Salze derselben oder in Oxydationsreactionen, welche durch die Chromsäure bewirkt werden, dabei geht sie aber selbst in Chromoxyd über.

Chromsaures Baryum. Baryumsalze geben in löslichen chromsauren Salzen einen gelben Niederschlag. In Salpetersäure ist er löslich und wird aus dieser Lösung durch Alkalien wieder niedergeschlagen (s. § 24).

Chromsaures Blei ist ein gelber, in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag, der sich in Aetzkali löst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt wird.

Das Quecksilberoxydulsalz $Cr(Hg_2)O_4$ ist ein ziegelrother und das *Silbersalz* ein dunkelrother Niederschlag. Beide sind in Säuren löslich.

Wasserstoffsuperoxyd ist eins der empfindlichsten und characteristischsten Reagentien auf Chromsäure. Letztere wird bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oxydirt und geht wahrscheinlich in $HCrO_4$ (die Zusammensetzung ist wegen der Unbeständigkeit nicht genau bestimmt), welche man Ueberchromsäure nennt, über:

$$2CrH_2O_4 + H_2O_2 = 2HCrO_4 + 2H_2O$$

Zum Versuche braucht man nicht freies Wasserstoffsuperoxyd zu nehmen, sondern man zersetzt Baryumsuperoxyd mit *sehr verdünnter* Salzsäure in *der Kälte*. In die erhaltene Lösung des Wasserstoffsuperoxydes und der freien Salzsäure bringt man mit einem Glasstabe einen Tropfen einer zweifach chromsauren Kaliumlösung. Die Flüssigkeit färbt sich in Folge der Gegenwart von Ueberchromsäure blau. Die blaue Färbung wird noch mehr sichtbar, wenn man Aether hinzufügt und die Flüssigkeit durchschüttelt. In dem Aether löst sich die Ueberchromsäure mit schön blauer Farbe und die blaue Aetherlösung schwimmt, da sie leichter als Wasser ist, oben. Ueberschuss von zweifach chromsaurem Kalium beeinflusst die Reaction, weil die freie Chromsäure auf die Ueberchromsäure einwirkt — Sauerstoff wird frei und Chromoxyd gebildet, deshalb tritt bei einem Ueberschusse von zweifach chromsaurem Kalium die Färbung nicht ein:

$$2CrHO_4 + 2CrH_2O_4 + 3H_2O = 2(Cr_2)(HO)_6 + O_7$$

Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd (oder Oxydationsreaction auf Kosten der Chromsäure). Die Reduction der Chromsäure wird bei der quantitativen Analyse gewöhnlich zu Controlversuchen benutzt. Bei den bereits aufgeführten Reactionen, bei denen die Chromsäure gebildet wird, entstehen auch Chlor- oder Brommetalle, welche die characteristischen Reactionen der Chromsäure maskiren. Man benutzt deshalb zu den Controlversuchen deren Reduction. Am meisten wird die Reduction mit Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure benutzt, hierbei wird der Alkohol auf Kosten des Sauerstoffes der Chromsäure zu Aldehyd C_2H_4O oxydirt; die Chromsäure hingegen wird reducirt und bildet Chlorchrom, oder es wird, wenn nicht Salzsäure, sondern eine andere Säure genommen wurde, ein anderes Chromoxydsalz gebildet:

$$2CrO_3 + 3C_2H_6O + 6HCl = (Cr_2)Cl_6 + 3C_2H_4O + 6H_2O$$

Zur concentrirten Lösung des chromsauren Salzes fügt man concentrirte Salzsäure und Alkohol. Die Reduction verläuft schnell, wenn die Flüssigkeit etwas erwärmt wird: sie ist bemerkbar, weil die Flüssigkeit eine grüne Farbe annimmt.

Von den übrigen Reactionen erwähnen wir die folgenden: Schwefelwasserstoff reducirt leicht Chromsäure unter Abscheidung von Schwefel; in sauren Flüssigkeiten ist das sich bildende Chromoxyd löslich und wird deshalb nicht ausgefällt:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 8HCl = (Cr_2)Cl_6 + 7H_2O + 3S + 2KCl$$

Bei dem allgemeinen Gang der Analyse ist die Abscheidung von Schwefel ohne Bildung eines anderen Niederschlages ein Zeichen für Chromsäure (und Eisenoxyd). Schwefelammonium fällt aus saurer Lösung Chromoxyd und braunes Ueberoxyd, CrO_2.

Schweflige Säure führt Chromsäure gleichfalls in Chromoxyd über, indem erstere in Schwefelsäure übergeht. — Da die Chromsäure leicht ihren Sauerstoff abgibt, so wirkt sie auf Salzsäure im Allgemeinen wie

ein Ueberoxyd (s. § 33), beim Erwärmen entwickelt sie aus ihr Chlor, und wird selbst zersetzt:

$$2CrH_2O_4 + 12HCl = (Cr_2)Cl_6 + Cl_6 + 8H_2O$$

Ebenso reduciren die Chromsäure auch viele andere Substanzen (einfach Chlorzinn u. a.), die nichtflüchtigen organischen Säuren, z. B. Weinsäure etc.

Eisen (Oxydverbindungen) (Fe_2) = 112.

§ 42. Die Eigenschaften des metallischen Eisens werden bei der 2. Untergruppe betrachtet. Hier beschäftigen wir uns ausschliesslich mit den Eisenoxydverbindungen. Ein Unterscheidungsmerkmal der Eisenoxydverbindungen von den Oxydverbindungen des Aluminiums und Chroms ist seine Reductionsfähigkeit, d. h. das Vermögen in Oxydulverbindungen überzugehen.

Eisenoxydsalze. Auf sie bezieht sich alles in § 34 Gesagte; wir weisen hier noch auf die Flüchtigkeit des Eisenchlorids, auf die leichte Zersetzbarkeit der Salze der flüchtigen Säuren beim Glühen unter Bildung von Eisenoxyd (Salze der organischen Säuren, der Salpetersäure u. a.) hin. Die Lösungen der Eisenoxydsalze sind gelb oder braun. Die Lösungen der neutralen Salze geben oft durch Einwirkung von Wasser basische Salze. Besonders leicht zerfällt das Eisenchlorid und je concentrirter die Lösung ist, desto empfindlicher ist die Zersetzung in Eisenoxyd und Salzsäure (Eisenoxyd bleibt in Lösung). Beim Kochen wird der grösste Theil desselben als unlösliches basisches Salz ausgefällt.

Reactionen auf Eisenoxydsalze. Eisenoxydhydrat ist braun gefärbt und löst sich leicht in Säuren; wasserfreies Eisenoxyd löst sich in Säuren schwieriger als das Hydrat.

Aetzalkalien und Ammoniak fällen Eisenoxydhydrat; im Ueberschuss des Fällungsmittels ist es unlöslich (s. § 36 b). Organische Säuren hindern die Bildung des Niederschlages (§ 35).

Kohlensaures Baryum fällt in der Kälte Oxydhydrat und basisches Salz. Die Fällung geht sehr leicht von Statten. Bedingungen und Verfahren s. § 36 a.

Schwefelammonium gibt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen, FeS, entsprechend dem Oxydul (s. § 36 c), Schwefelwasserstoff bewirkt bei der Einwirkung auf Eisenoxydsalzlösung ebenfalls Reduction, dabei wird Schwefel ausgeschieden:

$$(Fe_2)Cl_6 + H_2S = 2FeCl_2 + 2HCl + S$$

Essigsaure Salze. Wenn man zu Eisenoxydsalzen essigsaures Natrium zufügt, entsteht eine rothbraune Färbung, welche von dem gebildeten neutralen essigsauren Salze $(Fe_2)(C_2H_3O_2)_6$ herrührt. Das beim Kochen der Lösung des neutralen Salzes gebildete basischessigsaure Salz bildet einen rothbraunen Niederschlag, der in Wasser un-

löslich, in Salzsäure aber leicht löslich ist. Seine Anwendung zur Analyse ist in § 38 beschrieben. Alle diese Reactionen sind nicht empfindlich.

Rhodaneisen $(Fe_2)(CNS)_6$ ist ein in Wasser mit dunkelrother Farbe lösliches Salz. Es wird bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Eisenoxydsalzlösungen gebildet. Eine sehr geringe Menge dieser Verbindung genügt, um eine grosse Menge Wasser roth zu färben. Die Reaction ist deshalb ungemein empfindlich. Wenn die Färbung schwach ist, sieht man, indem man ein Stück weisses Papier unter das Probirglas legt, damit man eine grosse Flüssigkeitsschicht hat, von oben herab. Die Benutzung des Aethers ist ebenfalls bequem: Rhodaneisen löst sich in Aether mit rother Farbe; die rothe Aetherlösung schwimmt auf der farblosen Flüssigkeit. Viel freie Salpetersäure zerstört Rhodaneisen und hindert deshalb die Reaction. Bei Gegenwart von essigsaurem Natrium wird die Reaction nur durch Zufügen einer grösseren Menge Salzsäure sichtbar (das essigsaure Salz wird dadurch zersetzt). Im Allgemeinen hindert die Gegenwart einer grösseren Menge von Salzen die Empfindlichkeit der Reaction. Wir bemerken noch, dass die Eisenoxydulsalze keine solche Reaction geben.

Berlinerblau. Das Ferrocyansalz des Eisenoxydes $(Fe_2)_2(Cy_6Fe)_3 = 2(Fe_2)Cy_6\ 3FeCy_2$ wird als blauer Niederschlag beim Fällen von Eisenoxydsalzen mit Ferrocyankalium, $K_4\,(Cy_6\,Fe)$, gebildet. Die Reaction ist empfindlich. Bei Spuren von Eisen wird eine grüne Flüssigkeit erhalten, in welcher sich nach und nach ein blauer Niederschlag bildet. Das Berlinerblau ist in gelbem Blutlaugensalz etwas löslich, indem es eine farblose Flüssigkeit bildet; man fügt deshalb bei Reactionen das gelbe Salz zur Eisenlösung tropfenweise hinzu. Die Reaction der Bildung von Berlinerblau ist:

$$3K_4\,(Cy_6Fe) + 2(Fe_2)Cl_6 = (Fe_2)_2\,(Cy_6\,Fe)_3 + 12KCl$$

Berlinerblau ist durch seine Unlöslichkeit in Salzsäure und durch die Ausscheidung von Eisenoxyd durch Aetzkali characterisirt. Letztere Reaction ist ganz analog der Einwirkung von Aetzkali auf Eisenoxydsalze im Allgemeinen. Hierbei wird wieder Ferrocyankalium, $K_4\,(Cy_6\,Fe)$, gebildet:

$$(Fe_2)_2\,(Cy_6Fe)_3 + 12KHO = 3\,K_4\,(Cy_6\,Fe) + 2(Fe_2)\,(HO)_6$$

Bei der Prüfung auf Eisenoxydverbindungen ist es nicht rathsam, die sauren Lösungen mit Ferrocyankalium versetzt an der Luft stehen zu lassen. In diesem Falle kann sich nämlich Berlinerblau auch ohne Gegenwart von Eisen aus der Ferrocyanwasserstoffsäure durch Oxydation bilden. — Wir bemerken noch für den Studirenden, dass alle aufgeführten Reagentien das Eisen in dem Ferro- und Ferricyankalium nicht erkennen lassen. Nur nach der Zersetzung der Cyanverbindungen (durch Schwefelsäure, s. II. Abtheilung, Cyanwasserstoff) ist es möglich, zur Entdeckung des Eisens die angeführten Reagentien zu benutzen. Dieses Verhalten der Ferrocyanverbindungen erklärt, dass man zur Auf-

findung des Eisens Verbindungen benutzt, welche selbst Eisen enthalten; gleichzeitig ergibt sich hieraus, dass man diese Versuche in besonderen Portionen der zu analysirenden Flüssigkeiten anstellen muss.

Rothes Blutlaugensalz, $K_6(Fe_2)Cy_{12}$, erzeugt keinen Niederschlag in Eisenoxydsalzen. — Die Flüssigkeit wird dunkelbraun.

Tannin (Galläpfelaufguss) gibt mit Eisenoxydsalzen in neutraler Lösung einen schwarzen Niederschlag (Tinte); man vermeide aber einen Ueberschuss des Fällungsmittels.

b. Reduction der Eisenoxydverbindungen zu Eisenoxydulverbindungen. Die Reaction der Reduction des Eisenoxydes wird hauptsächlich bei der quantitativen Analyse angewendet. Gewöhnlich werden die Eisenoxydverbindungen mit Zink und Salzsäure unter Erwärmen, also durch Wasserstoff reducirt, oder durch eine Lösung von Schwefligsäureanhydrit in Wasser, wobei die Reduction auf Kosten des Wasserstoffes des Wassers, dessen Sauerstoff die schweflige Säure in Schwefelsäure überführt, erfolgt. Die Gleichung für die eine und die andere Reaction ist folgende:

$$(Fe_2)Cl_6 + H_2 = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl$$

$$(Fe_2)Cl_6 + 2\,H_2O + SO_2 = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + H_2SO_4$$

Die Reductionsmethoden sind bei der volumetrischen Bestimmung des Eisens erklärt (s. § 52). An Stelle der schwefligen Säure kann man zur Reduction auch das unterschwefligsaure Natrium nehmen. Die unterschweflige Säure zerfällt bekanntlich in Schwefel und schweflige Säure (in saurer Lösung, in neutraler bildet sich Tetrathionsäure):

$$(Fe_2)Cl_6 + Na_2S_2O_3 + H_2O = 2FeCl_2 + 2NaCl + H_2SO_4 + S$$

Wenn man zu einer Eisenoxydsalzlösung eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium hinzugefügt, entsteht eine dunkelviolette Färbung, beim Erwärmen der Flüssigkeit opalisirt dieselbe infolge des Schwefelniederschlages; bei Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natrium wird schweflige Säure frei (in der quantitativen Analyse wird diese Reaction zur Trennung des Aluminiums von Eisen angewendet). Wir erwähnen schliesslich die Reduction der Eisenoxydsalze mit Zinnchlorür nach der Reaction:

$$(Fe_2)Cl_6 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

Systematischer Gang der Analyse der Metalle der ersten Untergruppe der dritten Gruppe.

§ 43. Wenn sich der Studirende nach den Methoden zur Combination der Reactionen, die in den §§ 16, 27, 31 erklärt worden sind, richtet, so glauben wir, dass er im Stande sein wird, den systematischen Gang der Analyse dieser Untergruppe auszuführen. Nichtsdestoweniger geben wir, wenn auch nur kurz, den Gang der Analyse an. Wenn sich die Manipulation des Aufstellens des Ganges der Analyse noch zu schwer zeigt, schlagen wir vor, etwas anders zu verfahren: die Nothwendigkeit der Wahl der Reactionen, sowie ihre Anwendung in der bei dem vorgeschlagenen systematischen Gange

der Analyse angegebenen Aufeinanderfolge zu prüfen und zu beweisen.

a. Die Metalle der 1. Untergruppe der III Gruppe. Die Aufsuchung der Metalle dieser Untergruppe verlangt ihre vorläufige Trennung, die Analyse aber ist auf die Eigenschaften ihrer Oxyde gegründet. Die Lösung wird mit Ammoniak gefällt, indem man einen Ueberschuss desselben vermeidet (beim systematischen Gange der Analyse und bei Trennungen wird mit Schwefelammonium gefällt, s. weiter unten), dann erwärmt man behufs Entfernung des Ammoniaks, filtrirt und wäscht den Niederschlag. Da der Gang der Analyse von der Gegenwart oder Abwesenheit des Chroms abhängig ist (§ 36 b), so werden die erhaltenen Oxyde mit der Phosphorsalz- oder Borax-Perle geprüft (s. § 40). Wenn man eine smaragdgrüne Perle erhält, ist dies ein Zeichen von Chrom, welches durch Ueberführen in Chromsäure entfernt werden muss. Die noch feuchten Oxyde werden in concentrirter Salpetersäure gelöst und mit chlorsaurem Kalium, wie in § 40 angegeben, behandelt. Nach Beendigung der Oxydation wird der grösste Theil der freien Säure abgedampft und dann mit Ammoniak gefällt: im Niederschlage befinden sich die Oxyde des Aluminiums und Eisens, welche durch Behandeln mit Aetzkali nach § 36 b getrennt werden (mit jedem Oxyd stellt man Controlversuche an); in der Lösung ist die Chromsäure enthalten (der beste Controlversuch ist die Reduction derselben zu Chromoxyd). Wenn bei dem Schmelzen mit Borax in Bezug auf Chrom negative Resultate erhalten wurden, werden Aluminium- und Eisenoxyd direct mit Aetzkali getrennt.

Die Oxydation des Chroms und die Trennung von Thonerde und Eisen ist auch auf folgende Weise bequem: man neutralisirt die saure Lösung mit Soda, fügt überschüssiges essigsaures Natrium und Brom hinzu und erwärmt, indem man gleichzeitig die neutrale Reaction durch Zusatz von Soda aufrecht erhält. Wenn die Oxydation beendet ist, ist Eisenoxyd und Thonerde im Niederschlage und zwar als basisch essigsaure Salze, das chromsaure Alkalisalz ist in der Lösung (s. § 41).

Ein umständlicheres Verfahren zur Trennung des Chroms besteht im Schmelzen der erhaltenen und getrockneten Oxyde mit Soda und Salpeter (s. § 40). Die Schmelze wird mit Wasser behandelt. Wir bemerken, dass je nach der Menge der genommenen Soda ein Theil oder selbst die ganze Thonerde in der Lösung als Aluminat zusammen mit dem chromsauren Salz sein kann. Die Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und die Thonerde mit Ammoniak abgeschieden (mit der Thonerde stellt man Controlversuche an). In der Lösung befindet sich das chromsaure Salz. Der in Wasser unlösliche Theil der Schmelze enthält wasserfreies Eisenoxyd und Thonerde; man löst sie in Salzsäure (s. § 37) und verfährt wie weiter oben angegeben.

b. Die Metalle der I., II. und 1. Untergruppe der III. Gruppe. Zur Trennung der Metalle der 1. Untergruppe benutzt man die Fällung mit Schwefelammonium. Die Bedingungen sind in § 36 c angegeben (man muss sich von der Vollständigkeit der Fällung überzeugen). Der Niederschlag, welcher die Oxyde von Aluminium und Chrom, sowie Schwefeleisen, FeS, enthält', wird gut ausgewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst. Eisen geht als Oxydulsalz in Lösung; durch Kochen der Lösung mit Salpetersäure, die man tropfenweise zufügt, wird dasselbe in Oxyd übergeführt; die Bedingungen der Oxydation der Oxydulverbindungen werden später in § 47 b näher betrachtet. Die Aufsuchung der Metalle der 1. Untergruppe geschieht hierauf nach der weiter oben beschriebenen Methode (Fällung mit Ammoniak, Boraxperlenfärbung u. s. w.) — Die Metalle der 1. und II. Gruppe befinden sich in der von den Oxyden der 1. Untergruppe abfiltrirten Lösung. Aus dieser Lösung wird der Ueberschuss von Schwefelammonium durch Kochen und Zufügen von Salzsäure entfernt. Nachdem man den ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration entfernt hat, erfolgt die Aufsuchung der Metalle der I. und II. Gruppe nach der in § 31 angegebenen Methode.

Quantitative Bestimmungen und Trennungen.

§ 44. I. **Gewichtsbestimmungen.** Aluminium, Chrom und Eisen werden gewöhnlich als Oxyde bestimmt. Die Oxyde werden mit Ammoniak ausgefällt. Die Fällung mit Alkalien wird nicht angewendet, da es unmöglich ist, das Alkali aus dem Niederschlage vollständig auszuwaschen. Bei Trennungen, wie wir deren kennen lernen werden, benutzt man zur Fällung der Oxyde der betrachteten Metalle Schwefelammonium und kohlensaures Baryum. Chrom kann auch durch Oxydation zu Chromsäure und Wägen als chromsaures Baryum und chromsaures Blei bestimmt werden. Eisen kann durch Ueberführen der Oxydverbindungen in Oxydulverbindungen und Titriren (s. § 52) bestimmt werden. Letztere beide Methoden der Bestimmung von Chrom und Eisen werden hauptsächlich bei Trennungen angewendet.

Als Oxyde. Bestimmung des Aluminiums. Die Lösung, zu der Chlorammonium hinzugefügt worden ist, wird in einem Glase mit einem geringem Ueberschuss von Ammoniak gefällt. Der Ueberschuss des Ammoniaks wird durch Erwärmen des Gefässes (Glases oder besser Porzellanschale) auf dem Wasserbade entfernt. Zuerst wäscht man durch Decantation; die Waschung wird auf dem Filter unter Benutzung heissen Wassers beendet. Zum Glühen des Niederschlages muss derselbe so gut wie möglich getrocknet werden. Das Glühen geschieht in einem geschlossenen Tiegel, anfangs erhitzt man vorsichtig, dann, gegen das Ende hin, gibt man starke Hitze. Die hohe Temperatur ist zur Austreibung der gesammten Wassermenge nothwendig. Wenn man mit Ammoniak Lösungen, die Schwefelsäure und Aluminium enthalten, fällt, so geht etwas Schwefelsäure mit in den Niederschlag, sie wird durch Glühen über der Gebläselampe vollständig entfernt. Besonders müssen wir berücksichtigen, dass die Gegenwart von organischen Substanzen die rich-

tige Bestimmung des Aluminiums hindert. Die organischen Säuren, Zucker u. a. zerstört man durch Eindampfen und Schmelzen der zu analysirenden Substanzen im Platintiegel mit Salpeter und Soda. Die Masse wird mit Wasser und Salzsäure behandelt, und nach dem Filtriren mit Ammoniak gefällt. Filterstückchen werden durch Chlor zerstört, indem man die Lösung mit Salzsäure ansäuert, erwärmt und Stückchen chlorsaures Kalium einträgt. Nach Beendigung der Oxydation entfernt man durch Erwärmen das Chlor aus der Flüssigkeit und fällt mit Ammoniak. *Die Bestimmung des Chroms* erfolgt durch Fällen mit Ammoniak, indem man die Chromlösung auf dem Wasserbade in einer Porzellan-(Platin-)schale erwärmt. Man erwärmt, bis die Lösung vollständig entfärbt ist. Das Waschen und Glühen des Niederschlages ist wie bei Aluminium. Bei der *Bestimmung des Eisens* fällt man mit überschüssigen Ammoniak, erwärmt fast bis zum Kochen und filtrirt sofort. Wir berücksichtigen, dass es nothwendig ist, den Niederschlag in dem Falle gut auszuwaschen, wenn die Lösung, wie dies fast immer der Fall ist, Chlorammonium enthält. Chlorammonium und Eisenoxyd bilden bei hoher Temperatur Eisenchlorid, welches flüchtig ist und Verlust verursachen kann.

Bestimmung des Chroms als Chromsäure und deren Salze. Chrom wird als Chromsäure bestimmt: 1) entweder durch Fällen als irgend ein chromsaures Salz oder 2) durch Ueberführen der Chromsäure in Chromoxyd. — 1) In neutraler Lösung eines chromsauren Salzes oder nachdem man die saure Lösung desselben neutralisirt hat (noch besser durch Zufügen von essigsaurem Natrium), fällt man mit salpetersaurem Baryum. Der Niederschlag wird getrocknet und sehr vorsichtig geglüht. Weit besser ist es, die Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zu bewerkstelligen (nachdem man vorher, wenn nöthig, mit Salpetersäure neutralisirt hat). Der Niederschlag wird mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gewaschen. Nach dem Trocknen verbleibt beim Glühen im Platintiegel Chromoxyd, welches gewogen wird. — 2) Zur Lösung des chromsauren Salzes fügt man Salzsäure und Alkohol hinzu und kocht die Flüssigkeit. Nach Beendigung der Reaction kocht man, bis der Alkohol verflüchtigt ist und fällt das Chromoxyd mit Ammoniak, wie angegeben wurde.

II. **Die volumetrischen Bestimmungen** wendet man bei Eisenoxydverbindungen (Methode nach Mohr) und bei Chromverbindungen, wenn sie als chromsaure Verbindungen zugegen sind, an.

Volumetrische Bestimmung des Eisenoxydes. Beim Eisen sind die volumetrischen Methoden hauptsächlich auf die Eigenschaften des Eisenoxydules (s. § 52) gegründet. Die weiter unten beschriebene Methode ist genau und wird bisweilen angewendet. Die volumetrische Bestimmung der Eisenoxydverbindungen ist auf die Reduction des Eisenchlorides zu Eisenchlorür durch Einwirkung von Zinnchlorür gegründet:

$$(Fe_2)Cl_6 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

Der Titre der Zinnchlorürlösung wird festgestellt, indem man ein Stück Claviersaitendraht abwägt und in Salzsäure unter Zufügen von chlorsaurem Kalium löst; die erhaltene Lösung (aus der man das Chlor durch Kochen verjagt) wird mit Zinnchlorür titrirt. Der Moment der Beendigung der Reaction ist der Moment der Entfärbung der Lösung (vorher war sie gelb). Zur Controle, für den Fall dass man zuviel Chlorzinn zugefügt hätte, kann man den Ueberschuss desselben bestimmen, indem man zu der abgekühlten Lösung Stärkekleister zufügt und

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, deren Beziehung zur Zinnchlorür-Lösung festgestellt ist, so lange zurücktitrirt, bis die blaue Färbung auftritt (s. II. Abtheilung, Jod). Wenn Zinnchlorür im Ueberschusse vorhanden war, berechnet man aus der angewendeten Menge desselben, wie viel zur Titration mit Jod nöthig wär. Die Analyse der Eisenverbindungen, wenn man eine titrirte Lösung von Zinnchlorür hat, geschieht auf gleiche Weise (s. § 100).

Volumetrische Bestimmung des Chroms. Die Methode der volumetrischen Bestimmung der Chromsäure von Bunsen ist auf die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd bei Gegenwart von Salzsäure und Einwirkung von Chlor gegründet. Das Verfahren ist in der II. Abtheilung bei den Halogenen beschrieben (s. auch die Beispiele in der V. Abtheilung).

§ 45. III. **Trennungen.** *Die Metalle der ersten Untergruppe der zweiten Gruppe.* a. *Trennung des Chroms* von Eisen und Aluminium. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Aluminium, Chrom und Eisen beginnt man mit der Trennung des Chroms, indem man dasselbe durch Oxydation mit Soda und Salpeter in Chromsäure überführt (1 Thl. Salpeter auf 2 Thl. Soda). Von dem Gemisch nimmt man sechs mal mehr als Chromoxyd; das Schmelzen geschieht in einem Tiegel (man kann einen Platintiegel nehmen), bis der grösste Theil des Salpeters zersetzt ist und die Masse nicht mehr aufschäumt, sondern ruhig schmilzt. Beim Behandeln mit kochendem Wasser geht das Alkalisalz der Chromsäure in Lösung, während Eisenoxyd im Rückstande verbleibt. Wir richten unser Augenmerk darauf, dass bei der Trennung von Aluminium nach dieser Methode gewöhnlich sehr viel Aluminium als Aluminat in Lösung erhalten wird. Zur Abscheidung der Thonerde spült man die Schmelze, indem man sie mit heissem Wasser behandelt, in eine Porzellanschale. Sodann fügt man chlorsaures Kalium hinzu, sättigt mit Salzsäure, indem man von derselben einen grösseren Ueberschuss vermeidet, und verdampft bis zur Syrupsconsistenz, indem man so lange chlorsaures Kalium in geringen Mengen zufügt, als durch dasselbe noch Salzsäure zersetzt wird. Die Thonerde wird sodann entweder mit Ammoniak oder mit kohlensaurem Ammonium ausgefällt, im Filtrate hat man alsdann die Chromsäure (s. § 44). — Die Ueberführung des Chromoxydes in Chromsäure wird ebenfalls zur Trennung des Chroms, sowohl von den Metallen der 2. als auch der 3. Untergruppe der III. Gruppe benutzt, dabei müssen aber einige Bedingungen eingehalten werden. Im Niederschlage sind die Oxyde aller Metalle enthalten, in der Lösung ist nur das chromsaure Alkalisalz (bei der Trennung von Mangan wird die mit Wasser behandelte Schmelze in Folge der Bildung von Mangansäure längere Zeit mit Alkohol erhitzt; der Alkohol reducirt beim Erwärmen die Mangansäure und Manganüberoxyd wird ausgeschieden). Die beschriebene Methode kann nicht direct zur Analyse von Chromeisenstein verwendet werden. Genanntes Mineral wird zuerst mit Borax oder saurem schwefelsauren Kalium, und dann erst mit Salpeter und Soda geschmolzen. Die Oxydation des Chromoxydes mit chlorsaurem Kalium ist der Oxydation mit Salpeter (s. § 40) vorzuziehen, obschon das Verfahren grössere Vorsicht erfordert. Bei der Ausführung werden die gleichen Bedingungen eingehalten. Bei der Trennung des Chroms wird fast nie die Oxydation auf nassem Wege benutzt. Uebrigens schlägt Wöhler vor, bei der Trennung von Aluminium die Lösung des Chromoxydes und der Thonerde in Aetzkali mit Chlor zu behandeln, die unterchlorige Säure durch Er-

wärmen mit Salzsäure zu zersetzen, und die Thonerde mit Ammoniak auszufällen. In einigen Fällen ist es bequem, die Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salpetersäure zu bewerkstelligen (Stohrer). Die Substanz (Chromoxyd, Chromeisenstein) wird mit einer geringen Menge chlorsaurem Kalium gemischt und in einer Porzellanschale mit 50 Cc Salpetersäure (spec. G = 1,37) auf dem Wasserbade erwärmt. Die Schale wird mit einem Trichter bedeckt. Wenn nöthig, fügt man noch etwas chlorsaures Kalium hinzu. Noch besser ist es, die saure Lösung zu sättigen, überschüssiges essigsaures Natrium und Brom zuzufügen und zu erwärmen, indem man gleichzeitig von Zeit zu Zeit Soda, damit die Flüssigkeit neutral bleibt, zufügt; Eisenoxyd und Aluminiumoxyd befinden sich im Niederschlage, das chromsaure Salz in der Lösung (Gibbs).

b. *Trennung des Eisens von Aluminium.* Die Trennung dieser beiden Metalle bildet die grösste Schwierigkeit. Die gewichtsanalytische Methode ist in der Mehrzahl der Fälle sehr umständlich und gibt keine vollkommen genauen Resultate. Die beste Trennungsmethode ist die Bestimmung des Eisens auf volumetrischen Wege: wenn man die Summe der Oxyde kennt, wird die Menge des Aluminiumoxydes aus der Differenz bestimmt.

1. Trennung mit Aetzkali. Die neutralisirte Lösung des Eisenchlorids wird unter Umrühren zu der siedenden Aetzkalilösung, die sich in einer Silber- oder Platinschale befindet, zugefügt. Eisenoxyd wird ausgefällt (zur Bestimmung desselben löst man es in Salzsäure und fällt mit Ammoniak). Aus der alkalischen Lösung wird die Thonerde, nachdem man vorher die organischen Substanzen zerstört hat (s. § 44. a), ausgefällt. Eine Abweichung von dieser Methode besteht darin, dass man das Eisenoxyd mit einer Lösung von schwefliger Säure zum Theil reducirt, beim Kochen mit Aetzkali erhält man dann einen Niederschlag von schwarzem magnetischen Eisenoxyd. Die Trennung des Aluminiums von Nickel und Kobalt geschieht durch Schmelzen der Oxyde mit Aetzkali in einem Silbertiegel.

2. Trennung mit unterschwefligsaurem Natrium. Die Lösung der Oxyde des Aluminiums und Eisens in Salzsäure wird mit kohlensaurem Natrium gesättigt und mit Wasser derartig verdünnt, dass auf 1 Thl. Oxyd 500 Thl. Wasser kommen. Zu der kalten Lösung fügt man unterschwefligsaures Natrium im Ueberschuss und kocht nach der Entfärbung der Lösung bis zur vollständigen Entfernung der schwefligen Säure. Der Niederschlag der Thonerde und des Schwefels lässt sich leicht auswaschen. Nach dem Trocknen verflüchtigt sich beim Glühen der Thonerde der Schwefel. Das Filtrat von der Thonerde und dem Schwefel muss man, nachdem man es etwas eingedampft hat, von Neuem mit unterschwefligsauren Natrium versetzen, um sich von der vollständigen Fällung der Thonerde zu überzeugen. Das Verfahren (Chancell) bietet keine Garantie bezüglich der vollständigen Entfernung der Thonerde. Sicherlich sind die Bedingungen der Fällung nicht vollkommen genau bestimmt. Wenn beim erstmaligen Kochen nicht alle Thonerde ausfiel, kann die Analyse für misslungen angesehen werden, weil in einem solchen Fall die Thonerde weder nach dem zweiten, noch dem dritten Kochen vollständig ausgefällt wird. Eisen wird durch Fällen mit Ammoniak bestimmt, nachdem man vorher die Lösung angesäuert hat.

3. Durch Reduction des Eisenoxydes (von Chrom und Aluminium). Die Metalloxyde werden in ein kleines Platinschiffchen, welches sich in einer Porzellanröhre befindet, gebracht. Die Röhre wird bis zur Roth-

gluth erhitzt und vollkommen trockner Wasserstoff darüber geleitet. Das Eisen wird aus der Gewichtsdifferenz des Platinschiffchens nach der Reduction des ersten, d. h. aus dem Verluste des bei dem Uebergange des Eisenoxydes zu metallischem Eisen entstehenden Sauerstoffes bestimmt. Man kann auch die Menge des Eisens direct bestimmen, wenn man die in dem Schiffchen verbliebene Masse mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche nun das metallische Eisen löst, aber die geglühten Oxyde nicht angreift. Deville veränderte diese Methode. Nach der Reduction des Eisenoxydes lässt man, ohne den Apparat vorher auseinander zu nehmen, trocknes Salzsäuregas darüber streichen. Das Eisen geht in Chlorür über, welches bei der Rothgluth in dem Salzsäuregasstrome flüchtig ist. Im Schiffchen verbleibt Aluminium- und Chromoxyd. Der Gewichtsverlust (gegen die erste Wägung) ist der Menge des Eisenoxydes entsprechend.

4. *Durch Bestimmung des Eisens auf volumetrischem Wege, der Thonerde aus der Differenz.* Das Verfahren ist bei Weitem einfacher als die vorhergehenden und dabei genauer. Nachdem man die Summe des Eisenoxydes und der Thonerde bestimmt hat, löst man dieselben in Salzsäure und bestimmt die Menge des Eisenchlorids durch Titriren mit Zinnchlorür (s. § 44) oder, nachdem man das Eisenoxyd mit Zink reducirt hat, titrirt man mit Chamäleon (s. bei 2. Untergruppe III. Gruppe). Nachdem man die Menge des Eisens auf die eine oder die andere Weise bestimmt und auf Oxyd berechnet hat, zieht man die erhaltene Menge von dem anfänglich bestimmten Gewicht der Summe des Eisenoxydes und der Thonerde ab. — Die Differenz ist alsdann die Menge der Thonerde (s. V. Abtheilung Beispiele).

B. Trennung der Mealle der 1. Untergruppe von den Metallen der 2. und 3. Untergruppe (Mangan, Zink, Nickel, Kobalt). Wir betrachten hier nur die Methoden, welche auf die Eigenschaften der Metallverbindungen der 1. Untergruppe der III. Gruppe gegründet sind.

Allgemeine Methoden (die Anwendung der allgemeinen und speciellen Trennungsmethoden s. § 29). — *1. Die Einwirkung des kohlensauren Baryums* geschieht unter Einhaltung der in § 36a angegebenen Bedingungen. Wir bemerken, dass man bei der Trennung des Nickels zu der Lösung Chlorammonium zufügen muss. Kobalt wird nach dieser Methode nicht vollkommen genau getrennt.

2. *Trennung mit Weinsäure und Schwefelammonium.* Nachdem man die Lösung mit Weinsäure verdünnt hat, fällt man sie mit Schwefelammonium (die Bedingungen s. bei der folgenden Untergruppe). Diese Methode wird wegen des unangenehmen Arbeitens mit Schwefelmetallen sehr selten angewendet.

Specielle Methoden. — *Chrom* wird, wie in § 45a angegeben, durch Oxydation zu Chromsäure abgeschieden. *Die Trennung des Eisens und Aluminiums* geschieht als basisch essigsaures, ameisensaures oder bernsteinsaures Salz. Die Lösung wird, wenn sie sauer ist, mit kohlensaurem Natrium bis zur eintretenden Trübung versetzt. Zu der roth gewordenen Lösung fügt man essigsaures Natrium und kocht bis der rothbraune Niederschlag sich gut absetzt. Das Auswaschen geschieht zuerst durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser, zu welchem man etwas essigsaures Ammonium zugesetzt hat. Beim Glühen erhält man Aluminiumoxyd und Eisenoxyd. Die Metalle der 2. und 3. Untergruppe bleiben in Lösung (Vorsichtsmassregeln s. § 53 B). Die ameisensauren Salze sind in ihren Eigenschaften den essigsauren voll-

kommen analog. Sie sind den letzteren vorzuziehen, da sie sich bei weitem leichter auswaschen lassen. Bei Anwendung der bernsteinsauren Salze wird die Lösung mit Ammoniak neutralisirt, indem man den sich bildenden Niederschlag durch Erwärmen löst; wenn der Niederschlag nicht mehr gelöst wird, die Flüssigkeit aber noch rothbraun ist, fügt man eine Lösung von bernsteinsaurem Ammonium hinzu und lässt die Flüssigkeit abkühlen. Beim Filtriren wird der Niederschlag anfangs mit kaltem Wasser, schliesslich mit warmem Ammoniak zur Entfernung der Bernsteinsäure gewaschen. Beim Glühen werden Eisenoxyd und Aluminiumoxyd erhalten. Wir erwähnen, dass *Aluminium* auch mit Aetzkali getrennt wird (s. § 45b. 1).

c. Trennung der Metalle der 1. Untergruppe von den Metallen der II. Gruppe. Wenn man Chrom durch Oxydation zu Chromsäure (s. § 45a) und Baryum und Strontium als schwefelsaure Salze (§ 28) trennen kann, so beschränkt sich die Frage auf die Trennung des Aluminiums und Eisens von Calcium und Magnesium. Die allgemeinen Methoden, die zu diesem Ziele führen, sind: Einwirkung von kohlensaurem Baryum (§ 36a), Fällung mit Ammoniak (§ 44a), oder mit Schwefelammonium, oder als bernsteinsaure Salze (§ 45c). Alle diese Methoden sind bereits beschrieben. Besonders gut sind folgende Methoden anzuwenden.

1. Trennung mit Weinsäure und Ammoniak. Nachdem man die Lösung mit Weinsäure oder Citronensäure verdünnt hat, sättigt man dieselbe mit Ammoniak und fällt zuerst das Calcium als oxalsaures Calcium und (§ 28) hierauf, nachdem man letzteres filtrirt und ausgewaschen hat, das Magnesium als phosphorsaures Ammonium-Magnesium (zur Bestimmung des Magnesiums muss der Niederschlag in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder ausgefällt werden) (s. § 32). Zur Bestimmung des Aluminiums und Eisens wird (bei Abwesenheit von Magnesium) das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne verdampft und kohlensaures Natrium und Salpeter zugegeben; der Rückstand wird geglüht, in Salzsäure gelöst und Aluminium und Eisen mit Ammoniak als Oxyde gefällt.

2. Die Beständigkeit des salpetersauren Magnesiums und des salpetersauren Calciums, die Unbeständigkeit der gleichen Aluminium- und Eisensalze bei hoher Temperatur bildet ein sehr genaues Trennungsverfahren (Deville). Die Lösung der salpetersauren Salze wird eingedampft und die trockene Masse im Luftbade auf 250° erhitzt, bis durch einen darüber gehaltenen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab keine Salpetersäuredämpfe mehr nachgewiesen werden können. Das salpetersaure Magnesium verliert aber auch etwas Salpetersäure. Der erhaltene Rückstand wird deshalb mit salpetersaurem Ammonium erhitzt, damit das Magnesium wieder in neutrales salpetersaures Salz übergeführt wird. Beim Behandeln mit Wasser werden die salpetersauren Salze der Metalle der II. Gruppe gelöst, während Eisenoxyd und Thonerde zurückbleiben.

d. Trennung der Metalle der 1. Untergruppe der III. Gruppe und der Alkalimetalle. Die Trennung derselben geschieht durch Fällen mit Ammoniak (§ 44a) oder durch Erhitzen der salpetersauren Salze auf 250° (§ 45c). Ammoniak wird durch Glühen bestimmt (§ 17), bei der quantitativen Bestimmung der Ammoniaksalze aus der Differenz ist die Abwesenheit von Chlormetallen nothwendig (sonst kann sich flüchtiges Chloraluminium bilden). Ammoniak kann noch in einer besonderen Portion bestimmt werden (§ 17).

Zweite Untergruppe der dritten Gruppe der Metalle.

Eisen (Oxydulverbindungen), Mangan, Zink.

§ 46. Die Metalle dieser Untergruppe werden durch folgende Merkmale characterisirt: 1) Schwefelammonium fällt Schwefelmetalle von der Formel RS, welche in Säuren leicht löslich sind. 2) Sie bilden Ammoniumdoppelsalze (ähnlich denen des Magnesiums), welche in Wasser löslich sind. 3) Die Oxydule, von der Formel RO, werden in der Kälte durch kohlensaures Baryum nicht gefällt, und geben keine unlöslichen essigsauren Salze (Unterschied von der 1. Untergruppe).

Die Metalle dieser Untergruppe sind in Säuren leicht löslich, indem sie Wasserstoff entwickeln und Salze bilden. Der grösste Theil der Salze, z. B. die salpetersauren, schwefelsauren und die Chlormetalle sind in Wasser leicht löslich. Die basischen Salze kommen bei der Analyse nicht vor (s. Schwefelverbindungen). Die unlöslichen Salze sind in der Mehrzahl der Fälle in Säuren löslich; Zink gibt nur eine Oxydationsstufe, Zinkoxydul, ZnO; dadurch unterscheidet es sich von Eisen und Mangan, welche leicht höhere Oxydationsstufen geben (hierauf beruht eine Trennungsreaction). Wir bemerken, dass sowohl bei der qualitativen als auch bei der quantitativen Analyse die Eisenoxydulverbindungen immer in Oxydverbindungen übergeführt werden, so dass die Trennung des Eisens auf die Eigenschaften der Metalle der 1. Untergruppe der III. Gruppe zurückgeführt wird. Infolge dessen werden wir bei den allgemeinen Reactionen nur diejenigen des Mangans und Zinks betrachten.

Allgemeine Reactionen.

a. **Die Schwefelmetalle** kommen bei der Analyse entweder als sogenannte Hydrate oder im wasserfreien Zustande vor. Erstere stellen basische Salze des Schwefelwasserstoffs vor: ihre einfachsten Formeln sind Mn(HS)(HO) und Zn(HS)(HO). Bei der Analyse haben wir indessen, wie dies bei basischen Salzen oft geschieht, mit complicirteren Verbindungen zu thun. Das Hydrat des Schwefelzinks hat z. B. die Zusammensetzung $2ZnS . H_2O = Zn_2S(HO)(HS)$.

Die Hydrate der Schwefelverbindungen werden fast ausschliesslich durch Fällen der Lösungen mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff gebildet; sie sind, wie bereits bemerkt, in Wasser unlöslich, aber in Säuren leicht löslich und bilden äusserst leicht oxydirbare Verbindungen. Die Farbe dieser Schwefelverbindungen ist als qualitatives Merkmal der entsprechenden Metalle wichtig. Das Hydrat des Schwefeleisens bildet einen schwarzen Niederschlag,

welcher sich an der Luft infolge der Oxydation zu Eisenoxyd (unter Ausscheidung von Schwefel) bräunt. Das Hydrat des Schwefelmangans ist ein gelbweisser oder fleischrother Niederschlag, welcher sich an der Luft schnell bräunt, indem er sich durch Oxydation in Oxydoxydul Mn_3O_4 verwandelt (unter Ausscheidung von Schwefel). Das Hydrat des Schwefelzinks ist ein weisser Niederschlag, der in Aetzkali unlöslich ist; an der Luft ist er viel beständiger als die vorhergehenden (er entwickelt Schwefelwasserstoff und geht in Oxyd über). Die Reaction der Bildung der Hydrate der Schwefelverbindungen, die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes und des Schwefelammoniums müssen näher betrachtet werden.

Einwirkung des Schwefelammoniums. In neutralen und sauren Lösungen entstehen Niederschläge von Hydraten der Schwefelmetalle. Es ist eine wichtige Reaction zur Trennung der Metalle dieser Gruppe von den Metallen der I. und II. Gruppe. Eine vollständige Trennung wird erreicht, wenn man auf folgende Weise verfährt: die saure Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt, zur neutralen Lösung fügt man etwas Chlorammonium[1]) und fällt mit Schwefelammonium. Der Versuch wird in einem Kolben vorgenommen, welcher nach dem Zufügen des Schwefelammoniums mit einem Pfropfen verschlossen und kurze Zeit stehen gelassen wird (je länger desto vollständiger ist die Fällung — erst nach 24 Stunden ist die Fällung ganz vollständig). Der Niederschlag wird filtrirt und ausgewaschen. Wird der Niederschlag unter Erwärmen mit Essigsäure behandelt, so löst sich nur Schwefelmangan, während Schwefelzink ungelöst zurückbleibt. Controlversuche mit diesen beiden Verbindungen werden weiter unten angefährt.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffes. Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen Lösungen von Salzen der Mineralsäuren entweder gar keine Hydrate von Schwefelverbindungen, oder nur geringe Mengen, da die bei der Reaction frei gewordene Säure die weitere Fällung hindert, indem sie das sich bildende Schwefelmetall wieder löst. Nur die neutralen essigsauren Salze verhalten sich gegen den Schwefelwasserstoff etwas anders: in Mangansalzen entsteht kein Niederschlag, in Eisensalzen wird eine geringe Menge Schwefeleisen gebildet, Zinksalze werden dagegen vollständig ausgefällt, alles Zink ist als Schwefelverbindung im Niederschlage. Bei Gegenwart von freien Mineralsäuren werden durch Schwefelwasserstoff keine Hydrate

[1]) Die Nothwendigkeit der Gegenwart der Ammoniumsalze zur vollständigen Fällung der Hydrate der Schwefelmetalle ist empirisch gefunden. Wahrscheinlich ist, dass sie einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Niederschläge, wie bei der Fällung von Aluminiumoxyd angegeben wurde, ausüben.

der Schwefelverbindungen ausgefällt, aber bei Gegenwart von freier Essigsäure wird Zink vollkommen ausgefällt; eine essigsaure Lösung von Eisen und Mangansalzen wird dagegen gar nicht gefällt. Man leitet Schwefelwasserstoff in die zu untersuchende Lösung, nachdem man vorher essigsaures Natrium zugesetzt hat. Saure Lösungen werden mit kohlensaurem Natrium bis zum Eintritt einer Trübung neutralisirt. Diese Methode wird gewöhnlich beim systematischen Gange angewendet; die Ursachen werden später (bei Nickel und Kobalt) erklärt.

Die wasserfreien Schwefelmetalle besitzen andere Eigenschaften; sie werden ausschliesslich durch Glühen der Schwefelmetalle, der Oxyde und kohlensauren Salze der Metalle mit Schwefel im Wasserstoffstrome gebildet. Sie sind beständig und oxydiren sich nicht an der Luft. Schwefeleisen erhält dabei metallischen Glanz. Schwefelmangan besitzt, je nach der Temperatur, bei der die Reaction vorgenommen wurde, entweder eine grüne Farbe (bisweilen wird sie auch in Lösungen gebildet, wenn Mangansalze bei Gegenwart eines grösseren Ammoniak- und Schwefelammoniumüberschusses beim Kochen gefällt werden), oder ist fast schwarz. Schwefelzink ist ein weisses oder gelblichweisses Pulver. Die wasserfreien Schwefelmetalle werden ausschlieslich in der quantitativen Analyse angewendet (Methode von Rose, s. § 45). Zu den wasserfreien Schwefelverbindungen gehören die Kiese, FeS_2 u. a. (s. Anhang).

b. Ammoniumdoppelsalze (Einwirkung des Ammoniaks und des kohlensauren Ammoniums). Die Metalle dieser Untergruppe werden durch die Leichtigkeit Ammoniumdoppelsalze, wie z. B. $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ u. v. a., zu bilden characterisirt und deshalb ist bei Gegenwart von Chlorammonium, oder von Ammoniumsalzen überhaupt, die Fällung mit Aetzalkalien, mit Ammoniak und mit kohlensauren Salzen nicht vollständig. Ammoniak gibt bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, von Chlorammonium, oder in saurer Lösung, keinen Niederschlag. Hierbei ist zu bemerken, dass in einer ammoniakalischen Lösung bei Gegenwart von freiem Ammoniak sich die Mangandoppelsalze (auch die Eisensalze, aber nicht in solchem Grade) an der Luft oxydiren, indem Oxyduloxydhydrat als brauner Niederschlag ausgefällt wird.

Das verschiedenartige Verhalten des kohlensauren Ammoniums zu den Mangan- und Zinksalzen bei Gegenwart von Chlorammonium kann zur Trennung dieser Metalle benutzt werden. Die Lösung wird bei Gegenwart einer genügenden Menge Chlorammonium mit kohlensaurem Ammonium bis zur vollständigen Ausfällung versetzt. Alles Mangan ist als kohlensaures Salz im Niederschlage; das Zink bleibt in Lösung und kann aus derselben als Schwefelzink ausgefällt werden. Der Niederschlag des kohlensauren Mangans wird ausgewaschen, die Controlversuche sind bei den speciellen Reactionen angegeben. Die Methode ist weniger genau als die Trennung mittelst der Schwefelmetalle.

c. Oxydulhydrate $R(HO)_2$ und wasserfreie Oxydule RO. Die Hydrate werden durch Fällen der Salzlösungen dieser Metalle mit

Aetzalkalien oder Ammoniak erhalten. Eisenoxydulhydrat ist ein weisser Niederschlag, welcher sich an der Luft schnell oxydirt, indem er grün und schliesslich braun wird (Bildung von Eisenoxydhydrat). Manganoxydulhydrat ist ein weisser Niederschlag, welcher sich ebenfalls schnell (besonders beim Schütteln) oxydirt, sich bräunt und in Manganoxyduloxyd Mn_3O_4, übergeht. Zinkoxydhydrat ist ein weisser amorpher, sich an der Luft nicht verändernder Niederschlag (Zink gibt nur eine Oxydationsstufe), der in überschüssigem Alkali und Ammoniak löslich ist.

Wasserfreie Oxydule. Zinkoxydulhydrat geht beim Glühen in wasserfreies Oxydul über. Es bildet sich auch beim Glühen des kohlensauren Salzes. Manganoxydulhydrat, das kohlensaure Salz, und im Allgemeinen die Sauerstoffverbindungen des Mangans, geben beim Glühen Oxyduloxyd Mn_3O_4. Wasserfreies Zinkoxyd und wasserfreies Manganoxyduloxyd sind sehr beständige Verbindungen, beide werden zur quantitativen Bestimmung der entsprechenden Metalle angewendet. Beim Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome geben sie, wie bereits gesagt wurde, wasserfreie Schwefelmetalle.

Eine vollständige Fällung der Oxydule, ihrer kohlensauren Salze und zum Theil der Schwefelmetalle wird nur bei Abwesenheit von nichtflüchtigen organischen Säuren erreicht. Dies erklärt sich auch hier durch die Bildung von Doppelsalzen organischer Säuren mit den Metallen dieser Untergruppe und Kalium, Natrium, Ammonium, z. B. $K_2Mn(C_2O_4)_2$ u. a. (s. § 35).

Specielle Reactionen.

Eisen (Oxydulverbindungen) Fe = 56.

§ 47. Das metallische Eisen besitzt eine glänzende graue Farbe und schmilzt bei ca. 1500° (geschmolzen ist es weiss und besitzt starken Glanz). An der Luft, bei Gegenwart von Feuchtigkeit, oxydirt es sich, es rostet. Bis zur Weissgluth erhitzt, verbrennt es an der Luft. Eisen löst sich leicht in Säuren, indem es Oxydulsalze bildet, wenn nur die Säure, in der sich das Eisen löst, unfähig ist es zu oxydiren, wie dies z. B. die Salpetersäure thut. Die Eisenoxydulsalze sind in Lösungen, ja sogar in trocknem Zustande bei Zutritt der Luft unbeständige Verbindungen; sie nehmen Sauerstoff auf und gehen in Oxydsalze über. Der grösste Theil der Eisenoxydulverbindungen löst sich leicht in Wasser oder Säuren. Eisenchlorür $FeCl_2$ ist flüchtig (in einem Gasstrome z. B. in Salzsäuregas), aber bei weitem schwerer als $(Fe_2)Cl_6$. Wasserstoff reducirt die sauerstoffhaltigen Eisenverbindungen; das dadurch erhaltene Eisen besitzt pyrophorische Eigenschaften. Bei Einwirkung auf die Salze vieler anderer Metalle findet Abscheidung des entsprechenden Metalles und Bildung eines Eisensalzes statt, z. B. $CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4$.

Stahl und Gusseisen. Vollkommen rein kann das Eisen aus seinen Verbindungen nur durch Reduction mit Wasserstoff erhalten werden. Selbst das reine Eisen, welches in der Praxis angewendet wird (weiches Eisen, Claviersaitendraht) enthält ca. 0,3% Kohlenstoff. Stahl ist reicher an Kohlenstoff (von 0,9—1,9%) als weiches Eisen; dabei ist der Stahl hart (Eisen ist weich), Gusseisen ist noch reicher an Kohlenstoff; in ihm ist der Kohlenstoff theils mit Eisen verbunden, theils als Graphit enthalten. Beim Lösen des Gusseisens in Säuren bleibt der Graphit als unlösliche schwarze Masse zurück; der chemisch gebundene Kohlenstoff bildet gasförmige Kohlenwasserstoffe, welche dem entwickelten Wasserstoff einen unangenehmen Geruch ertheilen. Wenn man Gusseisen oder Stahl in Metallsalzen, z. B. Kupfervitriol, Quecksilberchlorid u. a. löst, bleibt aller Kohlenstoff als unlöslicher Rückstand (die Einwirkung der Säuren und Salze, und auch die des trockenen Chlors, bildet, da sie auf den Kohlenstoff nicht einwirken, ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Gusseisen und Stahl).

Behufs quantitativer Bestimmung und Trennung von den anderen Metallen wird das Eisen immer in die beständigeren Oxydverbindungen übergeführt, deshalb müssen wir uns, nachdem wir die qualitativen Reactionen der Eisenoxydulverbindungen betrachtet haben, mit der Ueberführung dieser Verbindungen in die Oxydverbindungen bekannt machen.

a. Reactionen der Eisenoxydulsalze. *Eisenoxydulhydrat* wird durch Aetzalkalien und Ammoniak als weisser sich fast augenblicklich in Folge der Oxydation grün und dann braun färbender Niederschlag ausgefällt. Im Ueberschuss von Aetzkali ist Eisenoxydul unlöslich, beim Kochen wird schwarzes magnetisches Oxyd, Fe_3O_4, erhalten. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen (§ 46 a) oder von organischen Säuren (§ 46 c) ist die Fällung unvollständig (Ammoniak fällt sogar gar nicht); im Verlauf der Zeit, wenn sich die Lösungen oxydiren, fällt Eisenoxyd aus.

Schwefeleisen. Das schwarze Hydrat wird durch Schwefelammonium sowohl aus Oxydul- als auch aus Oxydsalzen ausgefällt. Im letzteren Falle findet eine Reduction der Oxydverbindungen statt (s. § 42). Das Hydrat des Schwefeleisens löst sich leicht in Säuren und oxydirt sich an der Luft. Sehr verdünnte Eisenlösungen werden von Schwefelammonium grün gefärbt und erst nach längerem Stehen scheidet sich daraus ein schwarzer Niederschlag ab. Chlorammonium befördert die vollständige Ausfällung.

Ferro-Ferrocyanür und *Ferro-Ferridcyanür* sind besonders characteristische Reactionen für Eisenoxydulverbindungen. Kaliumeisencyanür $K_4(FeCy_6)$ fällt einen weissen Niederschlag $K_2Fe_3(FeCy_6)_2$, welcher sich wie alle Eisenoxydulverbindungen an der Luft schnell oxydirt, wobei er sich blau färbt und in die Oxydverbindungen übergeht. Ebenso wird derselbe durch Chlor oder Salpetersäure oxydirt. Die Reaction der Bildung und Oxydation ist folgende:

$$2 K_4 (Fe Cy_6) + 3 Fe Cl_2 = K_2 Fe_3 (Fe Cy_6) + 6 K Cl$$

$$3 K_2 Fe_3 (Fe Cy_6)_2 + 8 Cl = 2 (Fe_2)_2 (Fe Cy_6)_3 + 6 K Cl + Fe Cl_2$$

Kaliumeisencyanid $K_6 (Fe_2) Cy_{12}$ gibt einen blauen sich von Berlinerblau, was die Farbe anbetrifft, nicht unterscheidenden Niederschlag (Turnbull's Blau); seine Zusammensetzung, $Fe_3 (Fe_2) Cy_{12}$ ist ebenfalls der jener Verbindung sehr ähnlich. Wenn man diese Verbindung zur Erleichterung der Vergleichung als Doppelsalz betrachtet, so ist die Formel des Niederschlages $3 Fe Cy_2 (Fe_2) Cy_6$. Die Formel des Berlinerblaus ist: $3 Fe Cy_2 2 (Fe_2) Cy_6$. Das erste ist das Ferridcyansalz des Eisenoxyduls, $Fe_3 [(Fe_2) Cy_{12}]$, das zweite, Berlinerblau, ist das Ferrocyansalz des Eisenoxyds $(Fe_2)_2 [Fe Cy_6]_3$. Die Eigenschaften des Turnbullblau's sind denen des Berlinerblaus fast gleich; in Salzsäure ist auch diese Verbindung unlöslich. Die Reaction muss mit aller Vorsicht, wie im § 42 angegeben ausgeführt werden, und ist characteristisch für Eisenoxydulverbindungen.[1])

b. Uebergang der Eisenoxydulsalze in Oxydsalze. Die Reactionen der Oxydation des Eisenoxydules sind bei der Analyse sehr wichtig. Wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit können die Eisenoxydulverbindungen nicht zu Trennungen benutzt werden. Man führt dieselben deshalb in Oxydverbindungen über, welch letztere die Trennung des Eisens ermöglichen. Diese Oxydation kann durch sehr verschiedenartige Mittel bewerkstelligt werden: für die qualitative Analyse ist es am bequemsten mit Chlor oder Salpetersäure zu oxydiren.

1. *Oxydation mit Salpetersäure.* Zur kochenden Lösung der Eisenoxydulsalze fügt man tropfenweise concentrirte Salpetersäure, bis die Farbe der Flüssigkeit gelbbraun geworden ist (Farbe der Oxydsalzlösungen). Ein Theil der Salpetersäure zersetzt sich unter Freiwerden von Stickoxyd. Die Oxydation mit Salpetersäure geht besser und schneller bei Gegenwart irgend einer anderen freien Säure (Schwefel- oder Salzsäure) weil in den Eisenoxydverbindungen mehr Säure enthalten ist.

$$6 Fe Cl_2 + 6 H Cl + 2 NH O_3 = 3 (Fe_2) Cl_6 + 2 NO + 4 H_2 O$$

Wenn keine freie Säure zugegen ist, werden zum Theil basische, gewöhnlich unlösliche Eisenoxydsalze gebildet; so wird, wenn man Eisenvitriol, ohne Salzsäure oder Schwefelsäure hinzuzufügen, oxydirt, das lösliche Oxydsalz $(Fe_2) (SO_4)_3$ und das unlösliche basische Oxydsalz $Fe_4 SO_9 = 2 (Fe_2 O_3) SO_3$ erhalten.

[1]) Es erscheint nicht überflüssig zu bemerken, dass Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid mit der Mehrzahl der Metallsalze unlösliche Niederschläge geben, so dass diese Reactionen nicht zu Trennungen angewandt werden können. Die angeführten Reagentien dienen nur zur Entdeckung des Eisens.

2. *Oxydation mit Chlor.* Statt die freien Halogene (Chlor- oder Bromwasser) zu gebrauchen, wird die nöthigenfalls concentrirte Lösung des Eisenoxydulsalzes mit Salpetersäure angesäuert, erwärmt und Stückchen von chlorsaurem Kalium $KClO_3$ (2 oder 3 Krystalle, nicht mehr) hineingeworfen. Die Salzsäure wird in Wasser und Chlor zersetzt, wobei das letztere das Eisenoxydulsalz in Oxydsalz überführt. Der auftretende Geruch nach Chlor bekundet, dass die Oxydation sich vollzogen hat.

$$2\,FeCl_2 + Cl_2 = (Fe_2)Cl_6$$

$$6\,FeSO_4 + Cl_6 = 2\,(Fe_2)(SO_4)_3 + (Fe_2)Cl_6$$

Die Reaction der Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$6\,FeCl_2 + 6\,HCl + KClO_3 + 3\,(Fe_2)Cl_6 + 3\,H_2O + KCl$$

In der quantitativen Analyse werden bei der Bestimmung des Eisenoxyduls noch andere Oxydationen angewendet. Die volumetrische Bestimmung des Eisens ist auf die Oxydaiton der Eisenoxydulverbindungen mit übermangansaurem Kalium $KMnO_4$ in saurer Lösung gegründet (s. § 52). Ausserdem kann man bei der Oxydation des Eisenchlorürs zu Chlorid seine Zuflucht zur Anwendung der Chlorverbindungen nehmen, die wie z. B. Zinnchlorür, leicht ihr Chlor abgeben (s. Trennung von Eisenoxydul und -oxyd, § 53).

Eisenoxydul und *Oxyd* verlangen bei gleichzeitiger Gegenwart zu ihrer Aufsuchung zwei Versuche: 1. mit dem rothen Salz $K_6Fe_2Cy_{12}$ prüft man auf Eisenoxydul, 2. mit dem gelben Salz K_4FeCy_6 auf Oxyd. Die Bildung eines blauen Niederschlages bei dem einen und dem anderen Versuche bekundet die Gegenwart sowohl des Eisenoxyduls als auch des Eisenoxydes.

Mangan. Mn = 55.

§ 48. Das Mangan gibt sehr verschiedenartige Reihen von Verbindungen; der grösste Theil von ihnen findet bei der Analyse Anwendung. Die Verbindungen des Manganoxyduls sind hauptsächlich für die quantitative Bestimmung des Mangans wichtig. Die höheren Oxydationsstufen bilden besonders characteristische qualitative Reactionen des Mangans und werden ausserdem als Verbindungen, die das Mangan von vielen anderen Metallen unterscheiden, oft als quantitative Reactionen zur Trennung des Mangans angewendet.

Wir studiren nur die Reactionen der Manganoxydulverbindungen näher und gehen nicht ausführlicher auf das Studium der übrigen Oxydationsstufen des Mangans ein. Der Grund hierzu liegt darin, dass unter den Bedingungen, unter denen wir die Analyse bewerkstelligen, sich die höheren Oxydationsstufen nicht in der Lösung befinden können. Die Reactionen, welche wir bei dem systemati-

schen Gange der Analyse anwenden (z. B. die Einwirkung der Salzsäure oder des Schwefelwasserstoffs), führen dieselben in die Oxydulverbindungen über. Auf diese Weise ist es immerhin möglich, das Mangan, obgleich wir nur eine Oxydationsstufe desselben studiren, dessenungeachtet aufzufinden. Wir werden bei einigen anderen Metallen eine ähnliche Bemerkung machen.

Die in Wasser löslichen Manganoxydulsalze oxydiren sich nicht an der Luft. Das schwefelsaure Salz ist beim Glühen beständig. Manganoxydul und alle sauerstoffhaltigen Verbindungen des Mangans (auch das kohlensaure Salz) geben beim Glühen braunes Oxyduloxyd Mn_3O_4. Die höheren Oxydationsstufen des Mangans werden aus den Verbindungen des Manganoxydules leicht gebildet; ihre Bildung ist für das Mangan characteristisch; es sind die besten qualitativen Reactionen auf Mangan (auch in der quantitativen Analyse werden verschiedene Fälle der Bildung höherer Oxydationsstufen des Mangans angewendet, s. § 53). Deshalb muss man, damit diese Reactionen verständlich werden, sein Augenmerk auf das Verhalten der höheren Oxydationsstufen des Mangans zu Säuren richten.

Salzsäure zersetzt beim Erwärmen alle höheren Oxydationsstufen des Mangans: Chlor wird frei und Manganchlorür gebildet. Nehmen wir z. B. folgende Reactionen:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2Cl + 3H_2O$$

$$MnHO_4 + 7HCl = MnCl_2 + 5Cl + 4H_2O$$

In der Kälte wird Manganoxyd Mn_2O_3 nicht durch Salzsäure zersetzt; Manganchlorid Mn_2Cl_6 kann in der Kälte in Lösung sein. Concentrirte *Schwefelsäure* zersetzt die Manganoxyde beim Erwärmen unter Freiwerden von Sauerstoff und Bildung des Manganoxydulsalzes, z. B.:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$$

Salpetersäure zersetzt, wenn sie keine Untersalpetersäure enthält, Manganüberoxyd und Uebermangansäure nicht. Diese beiden Verbindungen werden, wie wir weiter unten sehen werden, aus den Oxydulsalzen entweder bei der Einwirkung oder bei Gegenwart von Salpetersäure gebildet. Manganoxyd und -Oxyduloxyd zerfallen bei der Einwirkung von Salpetersäure in Oxydulsalz und Manganüberoxyd.

$$Mn_2O_3 + 2NHO_3 = Mn(NO_3)_2 + MnO_2 + H_2O$$

Wegen der Fähigkeit, leicht Sauerstoff bei der Einwirkung von Säuren abzugeben, sind Manganüberoxyd und Uebermangansäure stark oxydirende Substanzen. Bei Oxydationen mit Uebermangansäure, wird gewöhnlich übermangansaures Kalium (Chamäleon) angewendet. Manganüberoxyd wird in der Technik als Oxydationmittel angewendet.

Reactionen der Manganoxydulsalze. *Manganoxydulhydrat* $Mn(HO_2)$ wird bei der Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak gefällt. Es ist ein weisser Niederschlag, der, indem er sich zu Oxy-

duloxyd, Mn_3O_4, oxydirt, an der Luft schnell braun wird. Bei Gegenwart von Chlorammonium verläuft die Reaction anders (s. die Ammoniumdoppelsalze).

Kohlensaures Mangan $MnCO_3$ ist ein weisser Niederschlag.

Mangan-Ammoniumdoppelsalze (s. § 49 a). Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, z. B. Chlorammonium, erzeugt Ammoniak in Manganoxydulsalzen keinen Niederschlag; Aetzkali fällt in der Kälte nicht vollkommen aus, wegen der Bildung des Doppelsalzes $MnCl_2 . 2NH_4Cl$. Manganoxydulhydrat (welches an der Luft nicht braun geworden ist) ist in Chlorammonium leicht löslich. Bei Ueberschuss an Ammoniak scheidet sich (aus dieser Lösung) an der Luft braunes Oxyduloxydhydrat aus. Das kohlensaure Salz gibt bei Gegenwart von Chlorammonium kohlensaures Mangan (Trennung von Zink s. § 46).

Schwefelmangan. Schwefelammonium fällt das Hydrat des Schwefelmangans mit gelblicher oder fleischrother Farbe, welches an der Luft durch Oxydation braun wird. Es ist durch die Leichtigkeit, sich in Säuren zu lösen, characterisirt (auf die leichte Löslichkeit in Essigsäure ist die Trennung von Zink gegründet, s. § 46). Bei Ueberschuss von Ammoniak und Schwefelammonium bildet sich bisweilen (besonders in warmen Lösungen) ein grüner Niederschlag von wasserfreiem Schwefelmangan. Zur vollständigen Fällung mit Schwefelammonium ist die Gegenwart von Chlorammonium nothwendig. Schwefelwasserstoff fällt Schwefelmangan nicht aus saurer Lösung; auch nicht bei Gegenwart von Essigsäure; die Anwendung zur Trennung von Zink s. § 46.

Wir gehen zu der Bildung der höheren Oxydationsstufen des Mangans aus dem Manganoxydul über: sie sind, wie bereits bemerkt, characteristische Reactionen des Mangans.

Manganoxyd $(Mn_2)O_3$. Manganoxydul, welches durch überschüssiges Kali aus Manganoxydulsalzen gefällt wurde und beim Schütteln sich gebräunt hat, enthält schon Oxyduloxyd. Beim Hinzufügen von Oxalsäure zu diesem Niederschlage nimmt die Lösung eine rosenrothe Farbe an, welche von der Bildung des oxalsauren Salzes des Manganoxydes und des Kalis[1]) herrührt. Beim Erwärmen wird die Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser oxydirt und die Farbe verliert sich (bei Ueberschuss von Oxalsäure wird ein weisser krystallinischer Niederschlag von oxalsaurem Mangan, C_2MnO_4 gebildet).

[1]) Die wahrscheinliche Zusammensetzung dieses Salzes ist analog den Verbindungen des Eisenoxyds $(Mn_2)K_2(C_2O_4)_4$ oder $(Mn)_2K_2(C_2O_4)_4 . 2K_2C_2O_4$ (die Verbindung ist wegen ihrer Unbeständigkeit nicht analysirt).

Mangansäure MnH_2O. Wenn man in der Flamme des Gasbrenners auf einem Platinblech irgend eine Manganverbindung mit einem Gemisch von 2—3 Thl. entwässerter Soda und einer kleinen Menge Salpeter schmilzt, erhält man eine grüne Masse, welche aus dem Kalium- und Natriumsalz der Mangansäure besteht. Es ist dies eine empfindliche Reaction auf Mangan:

$$Na_2CO_3 + MnCO_3 + O_2 = MnNa_2O_4 + 2CO_2$$

Uebermangansäure, $MnHO_4$, dient wegen der carmoisinrothen Farbe ihrer Lösung als empfindliches Reagens auf Mangansalze. Wenn man zu concentrirter Salpetersäure (sp. G = 1,2) Mennige zugibt, fast bis zum Kochen erhitzt und ein paar Tropfen einer verdünnten Lösung eines Manganoxydulsalzes hinzufügt, so erhält man eine carmoisinrothe Färbung:

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6NHO_3 = 2HMnO_4 + 2PbSO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Die Färbung sieht man, wenn sich der Ueberschuss des angewendeten Bleisuperoxydes abgesetzt hat; durch Papier kann man die Uebermangansäurelösung nicht filtriren, da die Cellulose des Papiers die Uebermangansäure reduciren würde. Für das Gelingen des Versuchs ist es unumgänglich nothwendig das Mangan nur in verdünnter Lösung und nur wenige Tropfen derselben anzuwenden. Bei Ueberschuss von Manganoxydulsalz kann Reduction erfolgen:

$$3MnO + Mn_2O_7 = 5MnO_2$$

Mit der Borax- oder Phosphorsalzperle geben Manganverbindungen eine schwach violette Färbung; in der Reductionsflamme bleibt die Perle farblos.

Zink. Zn = 65.

§ 49. Zink schmilzt bei 512° und siedet bei 930°. An der Luft erhitzt schmilzt es und verbrennt schliesslich mit blendender Flamme, indem weisse Nebel von Zinkoxyd gebildet werden. Zink löst sich in Alkalien und Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff. Beim Lösen in Salpetersäure wird je nach der Concentration der Salpetersäure Stickstoffoxydul oder Oxyd entwickelt und salpetersaures Ammonium gebildet. Der grösste Theil der Zinksalze ist in Wasser leicht löslich; die in Wasser unlöslichen sind in der Mehrzahl der Fälle leicht in Mineralsäuren löslich. Zink scheidet viele Metalle aus ihren Lösungen aus. (Die Anwendung dieser Reaction zur Analyse s. bei Kupfer, Antimon u. f.)

Reactionen der Zinksalze. *Schwefelzink* (s. § 46). Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen Lösungen nicht alles Zink als Schwefelzink aus. Bei Gegenwart von Säuren entsteht durch Schwefelwasserstoff keine Fällung, aber bei Gegenwart von Essigsäure ist die Fällung vollständig. Schwefelammonium fällt vollständig aus (bei Gegenwart

von Chlorammonium). Das Hydrat des Schwefelzinks ist weiss. Die Unlöslichkeit in Aetzkali und Essigsäure ist characteristisch für seine Eigenschaften; in Mineralsäuren ist es leicht löslich. Trennung von Mangan s. § 46.

Zinkoxydhydrat (s. § 46). Es wird bei der Einwirkung von Aetzalkalien als weisser gallertartiger Niederschlag gefällt; im Ueberschuss des Alkalis ist er unter Bildung von K_2ZnO_2 löslich. Die alkalische Lösung verändert sich, wenn sie concentrirt ist, nicht beim Erwärmen, in verdünnter Lösung wird fast alles Oxyd beim Kochen abgeschieden. Die Löslichkeit des Zinkoxydes in Aetzkali ändert sich bei Gegenwart von anderen Oxyden; bei Gegenwart von Chromoxyd entsteht z. B. eine in Aetzkali unlösliche Verbindung von Chromoxyd mit Zinkoxyd. Eine alkalische Lösung von Zinkoxyd wird anfänglich von Chlorammonium gefällt, dann aber löst sich der Niederschlag bei weiterem Zufügen von Neuem, indem $ZnCl_2\,2NH_4Cl$ gebildet wird. Den Aetzalkalien ähnlich wirkt auf Zinksalze Ammoniak. Der gebildete Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich. Nur aus verdünnten ammoniakalkalischen Lösungen wird Zinkoxyd beim Kochen vollständig ausgeschieden. Die Ammoniumsalze machen, indem sie lösliche Ammonium-Zinkdoppelsalze bilden, die Fällung mit Aetzalkalien unvollständig (s. § 46a); Ammoniak gibt bei Gegenwart von Ammoniumsalzen keinen Niederschlag.

Kohlensaures Zink. Kohlensaures Natrium oder kohlensaures Ammonium fällen einen weissen Niederschlag aus, der basisch kohlensaures Zink $2ZnCO_3 + 3Zn(HO)_2 + 4H_2O$, und in überschüssigem kohlensaurem Ammonium löslich ist. Ein grosser Ueberschuss eines Ammoniumsalzes beeinflusst oder verhindert, indem er lösliches Ammonium-Zinkdoppelsalz bildet, die Entstehung des Niederschlages.

Cyanzink. Cyankalium erzeugt in Zinksalzen einen weissen Niederschlag von Cyanzink $ZnCy_2$, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unter Bildung des Doppelsalzes $2KCy.ZnCy_2$ löslich ist. Durch Einwirkung von Schwefelkalium fällt aus dem Doppelsalz Schwefelzink aus; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium wirken auf dasselbe nicht ein.

Zinkoxyd färbt sich, wenn es mit salpetersaurem Kobalt befeuchtet geglüht wird, grün. Bei der Analyse wird dieser Versuch in folgender Form angewendet. Das gefällte Schwefelzink wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, dann einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul zugegeben und hierauf Fltrirpapier damit befeuchtet. Nach dem Trocknen wird das Papier verbrannt und verascht. Bei Gegenwart von Zink erscheint die Asche grün gefärbt.

Systematischer Gang der Analyse der Metalle der zweiten Untergruppe der dritten Gruppe.

§ 50. a. *Metalle der 2. Untergruppe der III. Gruppe.* Die Aufsuchung des Mangans und Zinks verlangt die Entfernung des Eisenoxyduls. Die Eisenoxydulverbindungen besitzen im Gegensatze zu den Eisenoxydverbindungen keine Eigenschaften, welche zu ihrer Trennung angewendet werden könnten. Wenn man sich in einer besonderen Portion der zu untersuchenden Lösung durch Zusatz von rothem Blutlaugensalz $K_6(Fe_2)Cy_{12}$ von der Gegenwart des Eisenoxyduls überzeugt hat, oxydirt man den übrigen Theil der Lösung nach § 47. b. Die Trennung des Eisens wird alsdann mit der Trennung der Metalle der 1. Untergruppe bewerkstelligt und wird weiter unten betrachtet. Hier betrachten wir blos die Trennung des Mangans und Zinks. Die einfachste und gleichzeitig genaueste Methode der Trennung ist auf die Eigenschaften ihrer Schwefelverbindungen gegründet (s. § 46. a). Die zu untersuchende Lösung wird mit Schwefelammonium gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag mit Essigsäure behandelt. Man kann auch, indem man zu der zu untersuchenden, mit Soda neutralisirten, Lösung essigsaures Natrium zufügt, mit Schwefelwasserstoff Schwefelzink ausfällen. Mit den getrennten Metallen stellt man Controlversuche an: man löst deshalb das Schwefelzink in Salpetersäure (Reaction mit Aetzkali u. a.); das Mangan fällt man aus der essigsauren Lösung mit Aetzkali (Reaction mit Soda, Bleisuperoxyd u. a.)

b. *Metalle der 2. und 1. Untergruppe der III. Gruppe.* Zunächst prüft man, wie oben angegeben wurde, mit rothem Blutlaugensalz auf Eisenoxydulverbindungen, welche, wenn vorhanden zu Eisenoxydverbindungen oxydirt werden. Ein Theil der Lösung wird mit Ammoniak gefällt und die erhaltenen Oxyde mittelst Borax oder Phosphorsalz auf Chrom geprüft.

Bei Gegenwart von Chrom ist es am genauesten, mit kohlensaurem Baryum zu behandeln und (nach vorherigem Neutralisiren der Lösung) gemäss den in § 36 a angegebenen Bedingungen zu verfahren. Der Niederschlag, welcher das überschüssige kohlensaure Baryum und Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3 enthält, wird in Salzsäure gelöst und das Baryum durch Fällen der warmen Lösung mit Schwefelsäure entfernt. Nachdem man abfiltrirt hat, wird in der Lösung nach § 43 a auf Eisen, Thonerde und Chrom geprüft. Mangan und Zink werden durch kohlensaures Baryum nicht gefällt; in der Lösung prüft man auf dieselben, nachdem man das bei der Reaction

erhaltene Chlorbaryum mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt hat, nach a.[1])

Bei Abwesenheit von Chrom, die durch einen vorläufigen Versuch mit der Borax- oder Phosphorperle erkannt wird, werden Aluminium und Eisen als basisch essigsaure Salze getrennt (s. § 38). Die Lösung wird mit Soda neutralisirt und mit essigsaurem Natrium kochend, wie in § 38 angegeben, gefällt. Der Niederschlag der basisch essigsauren Salze wird in Salzsäure gelöst und nach § 43 a analysirt. Mangan und Zink werden in der Lösung nach a gesucht.

c. *Metalle der 1. und 2. Untergruppe von der III., II. und I. Gruppe.* Zur Trennung beider Untergruppen der III. Gruppe von der I. und II. Gruppe benutzt man Schwefelammonium. Bei der Fällung ist es nothwendig die in § 46 a und § 36 c. angegebenen Bedingungen zu beobachten. Der Niederschlag wird so gut als möglich gewaschen, in Salzsäure gelöst und nach a und b dieses Paragraphen analysirt (Prüfung auf Eisen, Oxydation, Einwirkung von $BaCO_3$ u. s. w.). Die Oxydationsstufen des Eisens müssen in besonderen Portionen der zu analysirenden Lösung bestimmt werden. — Die I. und II. Gruppe befindet sich im Filtrate von dem bei der Einwirkung des Schwefelammoniums erhaltenen Niederschlage; die Untersuchung und Aufsuchung der Metalle der I. und II. Gruppe ist in § 43 b. und in § 31 erklärt.

Quantitative Bestimmungen und Trennungen.

Bei der Gewichtsanalyse der Eisenoxydulverbindungen werden dieselben in Eisenoxydverbindungen übergeführt (die quantitative Bestimmung des Eisens als Oxyd s. § 44 a); hier soll nur die volumetrische Bestimmung des Eisens, die auf die Ueberführung der Eisenoxydulverbindungen in die Oxydverbindungen gegründet ist, sowie die Bestimmung des Eisens als Schwefeleisen und die Trennung des Oxyduls und Oxydes betrachtet werden.

§ 51. I. **Gewichts-Bestimmungen.** Zink und Mangan werden fast ausschliesslich als Zinkoxyd ZnO und als Manganoxyduloxyd bestimmt (indem man anfangs entweder kohlensaures Manganoxydul oder, wie es bei den Trennungen auseinander gesetzt ist, eine der höheren Oxydationsverbindungen erhält). Bei den Trennungen, oder im allgemeinen, wenn man sich der Schwefelmetalle bedient, erfolgt die schliessliche Bestimmung als wasserfreie Schwefelverbindungen. Beide Methoden sind genau.

[1]) Es erscheint nicht überflüssig nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass man die Oxydation des Chroms zu Chromsäure nicht bei Gegenwart von essigsaurem Natrium bewerkstelligen kann, da in diesem Falle mit den basisch essigsauren Salzen des Eisens und Aluminiums auch das Mangan als Hyperoxyd gefällt wird.

Bestimmung als Oxyde. Organische Säuren und Ammoniumsalze hindern die vollständige Ausfällung; im letzteren Falle wird das Ammoniak durch Kochen mit kohlensaurem Natrium entfernt. Man fällt die möglichst wenig saure und bis zum Sieden erhitzte Lösung mit kohlensaurem Natrium, indem man dasselbe tropfenweise zufügt. Das Gefäss, in dem die Ausfällung geschieht (am besten eine grosse Platinschale) wird mit einem Uhrglase bedeckt. Nach Beendigung der Ausfällung kocht man einige Minuten, giesst die Flüssigkeit durch ein Filter, kocht den Niederschlag noch einige Male mit Wasser, giesst das Wasser ab und beendigt schliesslich das Waschen auf dem Filter. Zum Filtrate fügt man noch einige Tropfen Schwefelammonium, um sich von der Vollständigkeit der Ausfällung zu überzeugen. Der Niederschlag wird geglüht, nachdem man das Filter für sich verbrannt hat. Der weitere Gang der Analyse ist etwas verschieden. Bei der Bestimmung des Mangans verdampft man, weil die Fällung unvollständig ist, das Filtrat und Waschwasser zur Trockne, behandelt mit kochenden Wasser und sammelt die zurückbleibende kleine Menge Manganoxyduloxyd auf einem kleinen Filter. Beide Niederschläge (den ersten und zweiten) glüht man zusammen: das Glühen muss möglichst heftig sein und bei vollkommenem Luftzutritt, bis das Gewicht nach zweimaligem Wiegen beständig ist, geschehen; man erhält wasserfreies Manganoxyduloxyd Mn_3O_4. Das erhaltene Manganoxyduloxyd muss einige Male mit Wasser ausgezogen werden (im Niederschlage bleiben die Verbindungen der Alkalimetalle) nach dem Waschen wird es durch ein kleines Filter filtrirt, welches man verbrennt, glüht, und schliesslich wägt. — Bei der Bestimmung des Zinks wird durch Glühen des kohlensauren Zinks wasserfreies Zinkoxyd gebildet (dasselbe wird beim Glühen gelb). Das Filter wird mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammonium befeuchtet, getrocknet und verbrannt. Eine Abänderung in der Methode der Bestimmung des Mangans besteht darin, dass die neutrale oder schwach saure Lösung des Manganchlorürs, bei Gegenwart einer grösseren Menge von Chlorammonium, durch einen geringen Ueberschuss von kohlensaurem Ammonium gefällt wird. Der Niederschlag bleibt 12 Stunden in einem warmen Raume, wird durch ein doppeltes Filter filtrirt, mit heissem Wasser gewaschen und geglüht. Die Methode ist genau, aber nicht immer anwendbar.

Bestimmung als wasserfreie Schwefelmetalle. Die Methode ist auch zur quantitativen Bestimmung des Eisens vollkommen tauglich. *Fällung mit Schwefelammonium.* Man fällt mit gelben Schwefelammonium bei Gegenwart von Chlorammonium und, wenn die Flüssigkeit sauer ist, neutralisirt man sie vorher mit Ammoniak (grosser Ueberschuss von Chlorammonium und Ammoniak ist dabei zu vermeiden, ebenso organische Säuren, wie Weinsäure, Oxalsäure u. a.). Die Fällung bewerkstelligt man in einem Kolben, nach dem Ausfällen füllt man den Kolben voll Wasser, verschliesst ihn mit einem Pfropfen und lässt ihn 24 Stunden stehen. Das Filtriren und Waschen (mit Wasser und Schwefelammonium) muss bei möglichst abgehaltener Luft erfolgen: auf dem Filter muss über dem Niederschlag immer eine Schicht Wasser sein. Der Trichter wird mit einer Glasplatte bedeckt. (Wenn diese Analyse nach der ersten Methode ausgeführt wird, legt man die feuchten Schwefelmetalle zusammen mit dem Filter in ein Glas, löst in verdünnter Salzsäure und fällt mit kohlensaurem Natrium). *Die Bestimmung als wasserfreie Schwefelmetalle* (Methode von Rose) erfolgt in einem Porzellantiegel, in dessen Deckel sich eine Oeffnung befindet, in welche eine Porzellan-

röhre eingesetzt und durch welche trockner Wasserstoff geleitet wird. Die getrockneten Hydrate der Schwefelmetalle legt man in den Tiegel, in welchen auch die Filterasche gethan wird, bedeckt mit Schwefelpulver und leitet Wasserstoff ein. Hierauf wird der Tiegel anfangs gelinde, schliesslich stark erhitzt. Den Tiegel lässt man im Wasserstoffstrome erkalten, wägt, wiederholt die Operation von Neuem so lange, bis das Gewicht des Tiegels constant ist. Anstatt der Hydrate der Schwefelverbindungen kann man auch direct die Oxyde oder kohlensauren Salze des Mangans und Zinks nehmen, und verfährt wie oben angegeben. Die Operation des Glühens mit Schwefel muss in diesem Falle ebenfalls so lange, bis das Gewicht des Tiegels constant ist, wiederholt werden. Die wasserfreien Schwefelverbindungen haben die Zusammensetzung MnS, ZnS, und FeS.

Bestimmung des Mangans und Zinks auf electrolytischem Wege. Bei der Bestimmung des Mangans wird dasselbe am positiven Pole in Gestalt von Hyperoxyd aus einer Lösung seines schwefelsauren Salzes abgeschieden. Man bringt die Lösung in einen Platintiegel, welcher als positiver Pol dient. Als negativer Pol dient eine Platinspirale, und lässt man den Strom (aus 1—2 Bunsenschen Elementen) durch die auf 70° bis 90° erwärmte Lösung hindurchgehen. Nach beendigter Ausfällung giesst man die Flüssigkeit ab, und glüht nach vorherigem Auswaschen den aus Manganhyperoxyd bestehenden Rückstand, der schliesslich als Manganoxydoxydul gewogen wird. — Bei der Bestimmung des Zinks benutzt man eine Lösung des Doppelsalzes von Cyanzink und Cyankalium (kühlt, wenn nöthig das Glas ab) und leitet einen Strom von 4 Bunsenschen Elementen hindurch. Das Zink scheidet sich an dem von einem Platinconus gebildeten negativen Pole ab. Nach Beendigung der Electrolyse nimmt man die Electrode heraus, spült dieselbe erst mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether ab, und trocknet im Exsiccator. Nachdem man gewogen hat, löst man das Zink in Salzsäure und wägt die Electrode aufs Neue. (s. IV. Abtheilung).

§ 52. II. **Volumetrische Bestimmungen.** *Bestimmung des Eisens* (Methode von Margueritte). Die volumetrische Bestimmung des Eisens ist auf die Oxydation der Eisenoxydulverbindungen in Oxydverbindungen gegründet. Anstatt der freien Uebermangansäure, mit der ihrer Unbeständigkeit wegen schwer zu arbeiten ist, nimmt man übermangansaures Kalium (gewöhnlich Chamäleon genannt), aus welchem während des Versuches, mit Hilfe von Schwefelsäure, freie Uebermangansäure abgeschieden wird. Indem die Uebermangansäure Sauerstoff abgibt, wird sie reducirt und geht in Manganoxydulsalz über:

$$10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 + 2\,KMnO_4 =$$
$$5\,(Fe_2)(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$$

Uebermangansäure und ihre Salze lösen sich mit dunkelcarmoisinrother Farbe in Wasser. Die Farbe ist so tief, dass eine geringe Schicht einer concentrirten Lösung keine Lichtstrahlen hindurchlässt, ein Tropfen der Lösung färbt bis 250 Cc Wasser rosenroth. Manganoxydul und Eisenoxydulsalze geben farblose Lösungen; eine Lösung eines Eisenoxydulsalzes ist kaum etwas gelb gefärbt (in verdünnter Lösung). Wenn man Chamäleon zufügt, so lange noch Eisenoxydulsalz vorhanden ist, so verschwindet die carmoisinrothe Farbe sofort. Der Moment der Beendigung der Reaction ist das Erscheinen und während einiger Minuten Sichtbarbleiben der rothen Färbung. — *Feststellung des Titres der übermangansauren Kaliumlösung.* Man benutzt eine wässrige Lösung des

krystallisirten übermangansauren Kaliums von willkührlicher Concentration (ungefähr 5 Gr. krystallisirtes Salz auf einen Liter). Die Bestimmung des Titres geschieht mit metallischem Eisen. Man wägt ungefähr 0,2 Gr. Claviersaitendraht ab und löst ihn in verdünnter Schwefelsäure im Strome eines indifferenten Gases, wie z. B. Kohlensäure oder Wasserstoff, damit die Möglichkeit der Bildung von Oxydverbindungen durch Einwirkung der Luft ausgeschlossen bleibt. Nachdem man in demselben Gasstrome hat abkühlen lassen, titrirt man mit der Chamäleonlösung bis zum Eintritt der rosenrothen Farbe. Wenn man die abgewogene Menge Eisen durch die Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter dividirt, erhält man den Titre der Chamäleonlösung: der Titre wird durch die Menge Eisen, die fähig ist, aus Oxydul in Oxyd überzugehen, ausgedrückt, z. B. 1 Cc = 0,010 Eisen. Den Titre des Chamäleons bestimmt man auch mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammonium, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ (Mohr) oder mit Oxalsäure (Hempel), welche dabei in Kohlensäure und Wasser zerfällt. Am genauesten ist die Bestimmung des Titres mit metallischem Eisen.[1]) *Die Ausführung der Bestimmung* ist aus dem oben gesagten klar. In der Praxis wird die zu analysirende Substanz, weil gewöhnlich das Eisen als Oxydverbindung vorkommt, vorher mit Zink (in welchem die Abwesenheit von Eisen durch einen Versuch darzuthun ist) und Schwefelsäure unter Erwärmen in einem indifferenten Gasstrome zu Eisenoxydul reducirt.[2]) Die erhaltene Lösung wird nach der oben angegebenen Weise behandelt. Die Menge des Eisens $x = n\,Cc \times t$ (wo t der Titre des Chamäleons ist).

Wenn die Menge des Eisenoxydules und Oxydes in einer Verbindung bestimmt werden soll, so erhält man beim directen Titriren die Menge des Eisenoxydules; durch Reduction und darauf folgendes Titriren erfährt man die gesammte Eisenmenge; die Menge des Eisenoxydes kann alsdann aus der Differenz berechnet werden. Die speciellen und praktischen Methoden, die bei der volumetrischen Bestimmung des Eisens angewendet werden, sind in der V. Abtheilung erklärt.

Methode von Penny. Die Methode ist weit weniger bequem, als die Methode von Margueritte. Die Analyse ist auf die Oxydation des Eisenoxyduls in verdünnter Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure mit einer titrirten Lösung von zweifach chromsaurem Kalium gegründet (letztere wird durch Abwägen von 14,759 Gr. $K_2Cr_2O_7$ und Lösen in einem Liter Wasser erhalten, der Titre derselben wird berechnet). Der Moment des Endes der Reaction wird daran erkannt, dass ein Tropfen der Lösung auf einem Porzellanteller mit rothem Blutlaugensalz zusammengebracht, die blaue Färbung, die bei der Empfindlichkeit der Reaction sehr genau zu sehen ist, nicht aufweist. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$6FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 3Fe_2Cl_6 + 2KCl + Cr_2Cl_6 + 7H_2O.$$

Die volumetrische Bestimmung des Mangans und Zinks wird nicht in den Laboratorien, sondern ausschliesslich in der Technik angewendet. Das Mangansuperoxyd wird in der Technik als Oxydationsmittel be-

[1]) Die Titrestellung des Chamäleons nach Volhardt ist weiter unten angegeben.

[2]) Wenn bei Gegenwart von Salzsäure, wie es bisweilen vorkommt, eine volumetrische Bestimmung des Eisens mit Chamäleon zu machen ist, muss man besondere Vorsichtsmassregeln beobachten, die bei den Beispielen der volumetrischen Analyse (V. Abtheilung) angegeben sind.

nutzt. Die Oxydationsreactionen, die zur Analyse desselben angewendet werden können, sind: die Oxydation der Oxalsäure (bei Gegenwart von Schwefelsäure) zu Kohlensäure und Wasser, oder die Oxydation der Chlorwasserstoffsäure:

$$MnO_2 + H_2SO_4 + C_2H_2O_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$$

$$MnO_2 + 4HCl = 2Cl + MnCl_2 + 2H_2O.$$

Wenn man, wie im ersteren Falle, die Menge der Kohlensäure (s. II. Abtheilung, Kohlenstoff) oder wie im zweiten Falle, die Menge des Chlors (s. II. Abtheilung, Halogene) bestimmt, so findet man mit Zuhilfenahme der eben angeführten Gleichungen die Menge des Mangansuperoxydes durch Berechnung. Zur Bestimmung des Zinks (in Zinkerzen) werden mehrere Methoden angewendet: Titriren einer ammoniakalischen Zinkoxydlösung mit Schwefelnatrium (Indicator: Papier, welches mit einem Kobaltsalz befeuchtet ist), Titriren mit gelben Blutlaugensalz und Jodkalium (in essigsaurer Lösung) oder mit gelben Blutlaugensalz und Chamäleon.

§ 53. III. **Trennungen.** a. *Metalle der 2. Untergruppe der III. Gruppe. Mangan von Zink.* Die Trennung des Mangans vom Zink ist auf die Unlöslichkeit des Schwefelzinks in Essigsäure, oder auf die Fähigkeit des Mangans in höhere Oxydationsstufen überzugehen (Zink gibt nur eine Oxydationsstufe) gegründet. Die erste Methode ist bei Weitem einfacher als die zweite und ist sehr genau. *Als Schwefelzink.* Die Lösung, welche freie Essigsäure enthält, oder besser, die Lösung der essigsauren Salze (bei der Analyse erhält man aus den schwefelsauren Salzen des Mangans und Zinks durch Einwirkung von essigsaurem Baryum essigsaure Salze) wird bei Gegenwart von freier Essigsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die weitere Bestimmung des Zinks geschieht nach § 51. Im Filtrat von Schwefelzink bestimmt man das Mangan, (nachdem man durch Zusatz von Schwefelsäure den Ueberschuss des Baryumsalzes entfernt hat) nach § 51. *Durch Einwirkung von Chlor.* Die Lösung eines übermangansauren Salzes wird beim Zufügen von kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemacht, der Niederschlag in Essigsäure gelöst, essigsaures Natrium zugefügt und bei 70° Chlor eingeleitet oder Brom zugefügt, bis die Flüssigkeit leicht geröthet ist. Man fügt zu der warmen Flüssigkeit einige Tropfen Alkohol und filtrirt das Manganüberoxydhydrat ab. Bei allen diesen Methoden wird der erhaltene Niederschlag in Salzsäure gelöst und das Mangan nach § 57 bestimmt, aber nicht direct geglüht. Zink wird im Filtrat vom Mangan nach § 51 (nachdem man das Chlor vertrieben hat) bestimmt.

Trennung des Eisens von Mangan oder Zink, s. weiter unten bei c.

b. *Trennung des Eisenoxydules und Oxydes.* Die quantitative Trennung des Eisenoxydules und Oxydes ist eine Aufgabe, die durch die Gewichtsanalyse nicht vollkommen gelöst werden kann. Die Schwierigkeit besteht in der Unmöglichkeit, die Eisenoxydulverbindungen während der Ausführung an der Oxydation durch die Luft zu hindern. Nachdem man zuerst die gesammte Menge des Eisens auf gewöhnlichem Wege (durch Oxydation und Fällen mit Ammoniak, § 44) bestimmt hat, kann man in einer anderen Portion der zu analysirenden Verbindung die Menge des Oxydules oder des Oxydes bestimmen; wenn man die eine Menge findet, kann man die andere berechnen.

Methoden der Bestimmung des Eisenoxydules. Man behandelt mit kohlensaurem Baryum, wie in § 36. a. Das Auswaschen des Niederschlages geschieht mit Wasser, welches ausgekocht und in einem ver-

schlossenen Gefässe abgekühlt worden ist. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und, nachdem man das Baryum entfernt hat, wird das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt und gewogen (§ 44).

Die Methoden zur Bestimmung des Eisenoxydules sind auf die Ueberführung der Eisenoxydulsalze in Oxydsalze gegründet. Beim Oxydiren mit dem Doppelsalze $KCl\,AuCl_3$ (Chlorgold, $AuCl_3$, nimmt man nicht, es enthält gewöhnlich $AuCl$) wägt man die Menge des ausgeschiedenen Goldes und findet durch Berechnung die Menge des Eisenoxydules. Die volumetrischen Methoden zur Bestimmung des Eisenoxydules sind genauer als die gewichtsanalytischen und verlangen bei weitem weniger Zeit. Nach der Methode von Bunsen bestimmt man die Menge Chlor, welche zur Oxydation der Eisenoxydulverbindungen nöthig ist. Man wägt eine beliebige Menge doppeltchromsaures Kalium ab, lässt dasselbe auf die zu analysirende Substanz, die in Salzsäure gelöst ist, einwirken und bestimmt die Menge des ausgeschiedenen Chlors (s. II. Abtheilung, Halogene). Diese Menge ist kleiner als die, welche der abgewogenen Menge des doppeltchromsauren Kaliums entspricht. Der Unterschied gibt die Menge des Eisenoxydules an. Die Titration mit Chamäleon ist, wie zu Ende des § 52 angegeben, ebenfalls anwendbar. Zur Bestimmung des Eisenoxydes und Oxydules in in Wasser und Säuren unlöslichen Verbindungen, schmilzt man dieselben mit Borax, behandelt die Schmelze mit Salzsäure und verfährt dann weiter wie oben angegeben ist. Kürzlich ist eine genauere Methode vorgeschlagen worden: Zersetzung der unlöslichen Verbindungen mit Fluorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre. Eine Modification dieses Verfahrens besteht darin, dass das Silicat mit Flussspath oder Kriolith (welcher kein Eisen enthalten darf) gemischt, mit starker Salzsäure, bis der Tiegel zu $^2/_3$ gefüllt ist, versetzt, und auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die erhaltene Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Chamäleon titrirt.

c. *Zink und Mangan von den Metallen der 1. Untergruppe der III. Gruppe* (Aluminium, Chrom, Eisen). Die Eisenoxydulverbindungen werden behufs Trennung immer in Oxydverbindungen übergeführt, deshalb wird die Trennung des Eisens von Mangan und Zink zusammen mit der Trennung der Metalle der 1. Untergruppe betrachtet. Die Oxydation der Eisenoxydulverbindungen geschieht gewöhnlich durch Erwärmen mit Salzsäure und Zufügen von kleinen Mengen chlorsauren Kaliums, $KClO_3$, bis der Geruch nach Chlor sogar nach längerem Erwärmen noch zu bemerken ist. Anstatt dieser Methode kann man auch die Lösung des Eisenoxydulsalzes mit Chlor sättigen (bei geringen Mengen auch mit Chlorwasser). Wenn der weitere Gang der Analyse durch die Gegenwart des Chlors beeinflusst wird, kann man dasselbe durch Kochen austreiben. Die Oxydation mit Salpetersäure geschieht durch Kochen der Eisenoxydulverbindungen mit einer geringen Menge der letzteren (bei Gegenwart von freier Salzsäure) bis die Farbe der Lösung gelbbraun geworden ist. Andere Methoden der Oxydation (z. B. mit Manganüberoxyd, s. b. Zinn) werden nur in seltenen Fällen benutzt.

Wir gehen zu den Methoden der Trennung der Metalle der 1. Untergruppe von Mangan und Zink über. *Die allgemeine Methode* ist die Anwendung des kohlensauren Baryums. Bedingungen s. § 36. a. *Specielle Methoden* sind wie gewöhnlich *genauer*. Chrom wird durch Oxydation desselben zu Chromsäure, wie in § 45. a. getrennt. Eisen und Aluminium werden von Mangan und Zink als basisch essigsaure (amei-

sensaure) oder bernsteinsaure Salze, wie in § 45. B. getrennt. Das Filtrat wird eingedampft und nach der Entfernung der Ammoniumsalze erfolgt die Bestimmung des Mangans und Zinks. Wir berücksichtigen, dass bei Anwendung dieser Trennungsmethode, wenn Eisenoxydulverbindungen oxydirt werden müssen, die Oxydation besser mit Chlor, und nicht mit Salpetersäure ausgeführt wird. Bei der Entfernung der Ammoniumsalze kann Verpuffen erfolgen (durch Einwirkung der salpetersauren Salze auf die essigsauren) wenn nicht die Salpetersäure beim Eindampfen mit Salzsäure entfernt worden war. Die vorstehenden Methoden sind besonders zu empfehlen. Weniger genau ist die Trennung des Zinks durch Fällen des Schwefelzinks aus essigsaurem Salze bei Gegenwart von Essigsäure: ebenso Trennung des Mangans durch Oxydation mit Chlor oder Brom; beide Methoden sind in § 53. a. beschrieben. Nach Beilstein wird zur Trennung des Mangans vom Eisen zu einer neutralisirten Lösung der Salze dieser Metalle eine concentrirte Lösung von Cyankalium (in der Kälte) hinzugefügt und hierauf solange Jod eingetragen, bis dieselbe braun gefärbt erscheint. Das Mangan wird dadurch als Hyperoxyd ausgefällt:

$$K_2MnCy_4 + 10J + 2H_2O = MnO_2 + 4HJ + 2KJ + 4CyJ$$

Eine andere Methode besteht darin, dass man die Mangan- und Eisenverbindungen in Salpetersäure löst und die siedende Lösung mit chlorsaurem Kalium behandelt. Dadurch wird das Mangan als Hyperoxyd ausgefällt, welches sodann volumetrisch (nach der Methode von Bunsen — II. Abtheilung Halogene) bestimmt wird. — Nach Volhardt behandelt man die Lösung mit Zinkoxyd, welches Eisen ausfällt; im Filtrate wird das Mangan, wie oben angegeben, volumetrisch bestimmt.

d. *Zink und Mangan von den Metallen der I. und II. Gruppe. Allgemeine Methode:* mit Schwefelammonium Schwefelzink und -Mangan unter den in § 51. b. aufgeführten Bedingungen fällen. *Specielle Methoden.* Baryum, Strontium und Calcium werden durch Fällen mit Schwefelsäure (letztere beide aus Lösungen der Chlormetalle, bei Gegenwart von Alkohol) getrennt (s. § 28). Magnesium und die Alkalimetalle werden von Mangan durch Erwärmen der salpetersauren Salze auf 250°, nach der Methode von Deville (s. § 45) oder durch Oxydation des Mangans mit Chlor (s. § 53. a) getrennt. Von Zink werden diese Metalle durch Fällen von Schwefelzink nach § 53. a.) getrennt. Wenn, bei Abwesenheit der Metalle der II. Gruppe nur Mangan oder Zink bestimmt werden soll (ohne die Alkalimetalle zu bestimmen) kann man direct die Fällung mit einem kohlensauren Salze, wie in § 51. a. anwenden. Ammoniak wird in getrennter Portion nach § 17 bestimmt.

Dritte Untergruppe der dritten Gruppe der Metalle.

Nickel und Kobalt.

§ 54. Die 3. Untergruppe von den Metallen der III. Gruppe ist ausser durch die im Allgemeinen der ganzen Gruppe eigene Fällbarkeit der Schwefelmetalle durch Schwefelammonium noch speciell characterisirt: 1) Durch die Unlöslichkeit der Schwefelmetalle

in kalten verdünnten Säuren; 2) durch lösliche Ammoniumdoppelsalze; 3) durch die negativen Merkmale: keine unlöslichen, basisch essigsauren Salze zu geben, und in der Kälte nicht durch kohlensaures Baryum gefällt zu werden.

Die Salze des Nickels und die Kobaltoxydulsalze sind in der Mehrzahl der Fälle in Wasser leicht löslich. Die Lösung der Nickelsalze ist grün, die der Kobaltoxydulsalze rosenroth gefärbt. Wenn beide Metalle gleichzeitig in Lösung sind, hängt die Farbe von dem der Menge nach vorherrschenden Metalle ab; bei Ueberschuss des Kobaltsalzes ist die Farbe roth, bei Ueberschuss des Nickelsalzes grün. Die Lösung eines Gemisches von 1 Molekül Kobaltsalz auf 3 Moleküle Nickelsalz ist farblos, weil dann die rothe Farbe die grüne ergänzt. Auf die Farbe der bei der Analyse erhaltenen Lösungen ist deshalb kein grosses Gewicht zu legen und kein Schluss auf die Gegenwart des einen oder des anderen Metalles zu ziehen. Obgleich bezüglich ihres chemischen Characters Nickel und Kobalt sehr nahe beieinander stehen, bestehen doch zwischen ihnen characteristische Unterschiede, die sich hauptsächlich in der grösseren Fähigkeit des Kobaltes sich höher oxydiren zu können (Bildung von Kobaltoxydverbindungen) kund geben. Auf diesen characteristischen Unterschied sind alle Reactionen der Trennung des Nickels von Kobalt gegründet.

Allgemeine Reactionen.

§ 55. **Schwefelmetalle.** Die Schwefelmetalle sind als Hydrate und wasserfrei bekannt. Die Hydrate von Schwefelnickel und Schwefelkobalt bilden schwarze, amorphe Niederschläge, die in der Kälte in Mineralsäuren oder in Essigsäure wenig löslich sind. In Königswasser lösen sie sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung indem sie Chlormetalle bilden. An der Luft oxydiren sich die Hydrate der Schwefelmetalle (ebenso wie die Hydrate der Schwefelmetalle der vorhergehenden Untergruppe). Sie werden durch Fällen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium gebildet.

Einwirkung von Schwefelammonium. Diese Reaction wird wie bei den vorhergehenden Untergruppen zur Trennung benutzt. Der Versuch wird, wie in § 46a. angegeben, ausgeführt. Zur vollständigen Ausfällung ist die Gegenwart von Chlorammonium nothwendig; ausserdem darf das Schwefelammonium kein freies Ammoniak sowie Mehrfach-Schwefelammonium enthalten; bei Gegenwart von letzteren bleibt ein Theil des Nickels in Lösung, was durch eine braune Farbe der Lösung erkannt wird (s. § 59, wo angegeben ist, wie Nickel in diesem Falle aus der Lösung ausgeschieden wird). Bei der Trennung von der 1. und 2. Untergruppe wird der ausgewa-

schene Niederschlag vom Filter in ein Gläschen gespült und in der Kälte mit verdünnter Salzsäure (1 Thl. rauchende Salzsäure auf 10 Thl. Wasser) behandelt. Die Schwefelverbindungen des Nickels und Kobalts lösen sich nicht, sie werden abfiltrirt: im Filtrate befindet sich die 1. und 2. Untergruppe. Diese Methode der Trennung ist nicht vollkommen genau, Spuren Kobalt und Nickel gehen in Lösung (beim Niederschlag von Schwefelnickel und Kobalt kann auch Schwefelzink bleiben, worauf Rücksicht zu nehmen ist). Im weiteren Gange der Analyse werden Schwefelnickel und Kobalt mit einem Gemisch von 2 Thl. concentrirter Salzsäure und 1 Thl. concentrirter Salpetersäure übergossen und bis zur Lösung erwärmt. Gewöhnlich wird hierbei Schwefel ausgeschieden, der bisweilen (besonders wenn er zusammenschmilzt) durch Spuren der Schwefelmetalle dunkel gefärbt ist. Schwefel wird unter diesen Bedingungen nicht von Königswasser gelöst. Um ihn vom Schwefelmetall zu unterscheiden, verbrennt man ihn auf dem Deckel eines Porcellantiegels: Schwefel verbrennt vollständig zu schwefliger Säure, Schwefelmetalle geben hierbei feuerbeständige Oxyde. Bei dieser Operation wird eine Lösung von Chlormetallen erhalten. Die weitere Behandlung derselben ist weiter unten erläutert.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen Lösungen von Nickel- und Kobaltsalzen entweder keine Schwefelmetalle (aus Salzen starker Mineralsäuren) oder erzeugt unvollständige Fällung. Nur aus neutralen essigsauren Nickel- und Kobaltsalzen findet bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff vollständige Fällung statt (aus einer kochenden Lösung der essigsauren Salze werden hierbei oft zusammen mit dem schwarzen amorphen Niederschlage der Hydrate der Schwefelverbindungen gelbe glänzende Flimmerchen, welche wahrscheinlich wasserfreie Schwefelverbindungen sind, ausgefällt). Bei Gegenwart von freien Mineralsäuren oder Essigsäure wird dagegen kein Schwefelnickel und -Kobalt gefällt.

Die wasserfreien Schwefelmetalle werden durch Glühen von Nickeloxyd und Kobaltoxyd, oder von kohlensauren Salzen und den Hydraten der Schwefelmetalle mit überschüssigem Schwefel im Wasserstoffstrome gebildet (s. § 48). Weiter oben war bereits ein Fall von Bildung wasserfreier Schwefelmetalle auch aus Lösungen angeführt. Diese Verbindungen oxydiren sich nicht an der Luft, besitzen keine bestimmte Zusammensetzung und können deshalb nicht zur quantitativen Bestimmung des Nickels und Kobaltes benutzt werden. In verdünnten Säuren lösen sie sich bei weitem schwieriger als die Hydrate der Schwefelmetalle (deshalb werden sie bei Trennungsreactionen, aber ausschliesslich bei der quantitativen Analyse, angewendet).

§ 56. **Sauerstoffverbindungen.** Nickel und Kobalt geben mit Sauerstoff mehrere Verbindungen.

a. *Nickeloxydul und Kobaltoxydul.* Nickeloxydulhydrat, $Ni(HO)_2$, bildet einen grünen Niederschlag. Kobaltoxydulhydrat, $Co(HO)_2$, ist rosenroth gefärbt, wird bei Gegenwart von Alkalien leicht weiter

oxydirt und bräunt sich an der Luft, indem es Kobaltoxydhydrat $(Co_2)(HO)_6$ bildet. Beim Glühen der Hydrate wird Nickeloxydul und Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4 erhalten. Die Bedingungen der Bildung der Oxydulhydrate durch Einwirkung von Alkalien s. specielle Reactionen.

b. *Nickeloxyd und Kobaltoxyd* $(Ni_2)O_3$ und $(Co_2)O_3$. Die Hydrate von Nickeloxyd und Kobaltoxyd $(Co_2)(HO)_6$ und $(Ni_2)(HO)_6$ werden aus den Oxydulsalzen dieser Metalle durch Einwirkung von Chlor, Brom und unterchlorigsauren Salzen bei Gegenwart von Aetzalkalien gebildet und sind characteristische schwarze Niederschläge:

$$2\,Co(HO)_2 + 2\,KHO + Br_2 = (Co_2)(HO)_6 + 2\,KBr$$

Richtiger wird diese Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,Co(HO)_2 + KBrO + H_2O = (Co_2)(HO)_6 + KBr$$

Nickeloxyd gibt keine Salze, vom Kobaltoxyd sind nur einige wenige bekannt, die aber nicht bei der Einwirkung der Säuren auf Kobaltoxyd entstehen. Salzsäure zerlegt die Oxyde des Kobalts und des Nickels unter Entwicklung von Chlor:

$$(Co_2)O_3 + 6\,HCl = 2\,CoCl_2 + 3\,H_2O + 2\,Cl$$

Die Entstehung der für die Analyse verwendbaren Kobaltoxydsalze des Kobaltid-Cyankaliums, sowie der Doppelverbindungen von Kaliumnitrit mit Kobaltidnitrit werden wir in dem Folgenden Paragraphen erläutern, da dieselben bei der Trennung des Kobalts vom Nickel verwendet werden.

§ 57. **Cyandoppelverbindungen.** Cyankalium gibt in Nickelsalzlösungen einen grünen Niederschlag von Cyannickel, $NiCy_2$; in Kobaltsalzen entsteht ein gelblichweisser Niederschlag von Cyankobalt, $CoCy_2$. Im Ueberschuss des Fällungsmittels tritt in Folge der Bildung von Doppelsalzen Lösung ein:

$$K_2NiCy_4 = 2KCy\,.\,NiCy_2$$
$$K_4CoCy_6 = 4KCy\,.\,CoCy_2$$

Dieselben Doppelsalze bilden sich beim Lösen der Oxydule, der kohlensauren Nickel- und Kobaltsalze und deren Schwefelverbindungen in Cyankalium. Beide Salze werden durch verdünnte Salzsäure unter Rückbildung der Cyanmetalle zersetzt. Der Unterschied zwischen diesen Metallen besteht darin, dass das Doppelsalz des Kobaltes bei den weiter unten beschriebenen Reactionen in das Oxydsalz, Kaliumkobaltcyanid $K_6(Co_2)Cy_{12}$ übergeht; Nickel, bei welchem keine Oxydsalze bekannt sind, gibt kein solches Salz.[1])

Bildung und Eigenschaften des Kaliumkobaltcyanids. Kaliumkobaltcyanid wird durch Oxydation des ursprünglichen Doppel-

[1]) Die Kobaltsalze entsprechen den Eisensalzen:
K_4CoCy_6 Kaliumkobaltcyanür, K_4FeCy_6 gelbes Blutlaugensalz,
$K_6(Co_2)Cy_{12}$ Kaliumkobaltcyanid, $K_6(Fe_2)Cy_{12}$ rothes Blutlaugensalz

salzes K_4CoCy_6 gebildet. Die Oxydation kann verschieden bewerkstelligt werden.

1. *Durch Kochen in wässriger Lösung.* Wenn das Kochen bei Luftzutritt, geschieht, so wird der Sauerstoff der Luft zur Oxydation angewendet; beim Kochen ohne Luftzutritt wird Wasser zersetzt, der Sauerstoff desselben bewirkt die Oxydation und Wasserstoff wird frei

$$2K_4CoCy_6 + O = K_6(Co_2)Cy_{12} + K_2O$$
$$2K_4CoCy_6 + 2H_2O = K_6(Co_2)Cy_{12} + 2KHO + H_2$$

Kaliumkobaltcyanid gibt bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure keinen Niederschlag, weil lösliche Kobaltcyanwasserstoffsäure $H_6(Co_2)Cy_{12}$ gebildet wird. Das Nickeldoppelsalz wird dagegen vollständig zersetzt: ein grüner Niederschlag von Cyannickel entsteht und Blausäure wird gebildet:

$$K_6(Co_2)Cy_{12} + 6HCl = H_6(Co_2)Cy_{12} + 6KCl$$
$$K_2NiCy_4 + 2HCl = 2HCy + 2KCl + NiCy_2$$
(grüner Niederschlag.)

Wir betrachten jetzt die praktischen Methoden zur Aufsuchung des Nickels bei Gegenwart von Kobalt, bei denen die vorhergehende Reaction verwendet wird. Die Lösung der Nickel- und Kobaltsalze, welche nicht viel freie Säure enthalten darf, wird mit einer frisch bereiteten Lösung von Cyankalium gefällt. Der Niederschlag wird im Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst. Die Flüssigkeit wird eine halbe Stunde lang gekocht (in einem Kölbchen). Es ist rathsam zu Anfang des Kochens 2—3 Tropfen Salzsäure hinzuzufügen. Nach Beendigung des Kochens lässt man die Lösung abkühlen und fügt verdünnte Salzsäure zu: die Bildung eines grünen Niederschlages zeigt die Gegenwart des Nickels an. — Es muss bemerkt werden, dass alle diese Arbeiten mit Cyankalium in einem Schranke mit Abzug vorgenommen werden müssen.

Die Einwirkung der Säuren auf die Cyanverbindungen ist keine Reaction zur Trennung des Kobalts und Nickels, die Zusammensetzung des Niederschlages hängt von der Menge der anwesenden Metalle ab. Wenn die Salze in molekularen Mengen zugegen sind, ist alles Nickel und Kobalt im Niederschlage als Nickelsalz der Kobaltcyanwasserstoffsäure:

$$3K_2NiCy_4 + K_6(Co_2)Cy_{12} + 12HCl = Ni_3(Co_2)Cy_{12} + 12KCl + 12HCy$$

Bei anderen Verhältnissen kann Kobalt zum Theil in Lösung bleiben, oder Nickel als $NiCy_2$ ausfällen, in jedem Falle ist aber im Niederschlage Nickel.

2. *Oxydation mit Chlor oder Brom.* Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom (Bromwasser) auf das zuerst erwähnte Salz K_4CoCy_6, entsteht ebenfalls Kaliumkobaltcyanid. Wenn bei der Einwirkung von Chlor das Nickeldoppelsalz K_2NiCy_4 zugegen ist, wird dasselbe besonders leicht bei Gegenwart von Aetzkali zersetzt und schwarzes Nickeloxyd abgeschieden:

$$2K_4CoCy_6 + Cl_2 = K_6(Co_2)Cy_{12} + 2KCl$$

$$2K_2NiCy_4 + 3KClO + 12Cl = 7KCl + 8CyCl^{1)} + Ni_2O_3$$

(Schwarzer Niederschlag.)

Alles Kobalt bleibt in Lösung während sämmtliches Nickel als Oxyd ausgefällt wird. Bei Anwendung dieser Reaction wird die Lösung (wenn dieselbe durch Lösen der Schwefelmetalle in Königswasser erhalten wurde, so müssen die freien Säuren durch Abdampfen entfernt werden) der Metalle mit frischbereiteter Cyankaliumlösung gefällt und der Niederschlag in möglicht wenig Cyankalium gelöst. Alsdann wird Aetznatron im Ueberschuss und eine hinlängliche Menge Bromwasser zugegeben. Nach gelindem Erwärmen entsteht der schwarze Niederschlag von Nickeloxyd. Für das Gelingen der Reaction ist es unerlässlich, möglichst wenig Cyankalium und einen grossen Ueberschuss von Aetznatron und Bromwasser anzuwenden.

Die Eigenschaften der Cyanverbindungen gestatten, das Nickel durch Einwirkung von Brom oder schwachen Säuren auf die Cyandoppelverbindungen, aufzusuchen. Zur Aufsuchung des Kobalts sind diese Verbindungen nicht geeignet: bei der ersten von den oben angeführten Reactionen (bei der Einwirkung von Brom) wird das Kobalt als Kaliumkobaltcyanid erhalten, in welchem man das Kobalt erst nach der Zersetzung der Cyanverbindung aufsuchen kann (vergl. rothes und gelbes Blutlaugensalz). Die zweite der angeführten Reactionen kann, da sie keine Trennungsreaction des Kobalts ist, nicht zur Aufsuchung desselben diennen.

§ 58. **Die salpetrigsauren Doppelsalze des Kobalts und Nickels mit Kalium.** Salpetrigsaures Kalium gibt in neutralen Kobalt- und Nickelsalzlösungen folgende Doppelsalze: $Ni(NO_2)_2 . 4KNO_2$ und $Co(NO_2)_2 2KNO_2$. Beide Salze sind Oxydulsalze: das Nickelsalz ist leicht löslich. Das Verhalten der Nickeloxydulsalze in sauren Lösungen ändert sich nicht. In saurer, namentlich essigsaurer Lösung entsteht beim Fällen eines Kobaltoxydulsalzes mit salpetrigsaurem Kalium das Oxydsalz $(Co_2NO_2)_6 . 6KNO_2$, welches ein schwerlöslicher krystallinischer, gelber Niederschlag ist. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2CoCl_2 + 12KNO_2 + 2C_2H_4O_2 + 2HNO_2 = (Co_2)(NO_2)_6 . 6KNO_2$$
$$+ 4KCl + 2C_2H_3KO_2 + 2H_2O + 2NO$$

Der Uerbergang einer Kobaltoxydulverbindung in die entsprechende Oxydverbindung vollzieht sich auf die gleiche Weise, wie bei der Oxydation des Kaliumkobaltcyanürs, wie aus folgender Gleichung zu ersehen ist:

[1]) Chlorcyan, CyCl ist ein Gas von höchst unangenehmen Geruch (es ist giftig).

$$2\,[Co(NO_2)\,2KNO_2] + 4KNO_2 + 2C_2H_4O_2 + 2HNO_2 =$$
$$(Co_2)(NO_2)_6 . 6KNO_2 + 2C_2H_3KO_2 + 2H_2O + 2NO$$

Diese Reaction wird bei der Analyse folgendermassen ausgeführt. Zur neutralen Lösung eines Kobaltoxydulsalzes fügt man Essigsäure hinzu bis zur stark saueren Reaction, und fällt mit Kaliumnitrit im Ueberschuss. Um die Fällung vollständig zu machen, lässt man (am besten an einem warmen Orte) stehen. Die Vollständigkeit der Fällung wird dargethan, indem man die gefällte Lösung nochmals mit Kaliumnitrit versetzt und beobachtet, ob nach einiger Zeit noch ein Niederschlag gebildet wird.

Obgleich diese Reaction in der quantitativen Analyse als beste Reaction zur Trennung des Kobalts vom Nickel benutzt wird, schlagen wir doch vor, dieselbe, wegen der Schwierigkeit, die vollständige Fällung dieses Salzes nachzuweisen, und weil anderenfalls der Beweis der Gegenwart des Nickels ungenau wird, nur zur Prüfung auf Kobalt zu verwenden (s. § 61).

Ammoniak-Verbindungen. Die Salze des Nickels und Kobalts sind durch die Fähigkeit, leicht lösliche Ammoniakverbindungen zu geben, characterisirt; deshalb wird bei Einwirkung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium in sauren Lösungen kein Niederschlag gebildet, Kobaltsalzlösungen werden violett und Nickelsalzlösungen blau gefärbt.

In neutralen Lösungen werden durch Einwirkung von Ammoniak besondere lösliche Ammoniakverbindungen gebildet. Die Zusammensetzung dieser Ammoniakverbindungen ist sehr verschieden: so erhält man z. B. bei der Einwirkung von Ammoniak auf schwefelsaures Nickel die Verbindung $NiSO_4 . 4NH_3 . H_2O$. Eine ähnliche Zusammensetzung besitzen auch die Kobaltverbindungen. Die Kobaltverbindungen sind von den Nickelverbindungen dadurch unterschieden, dass sie bei Gegenwart von freiem Ammoniak leicht an der Luft oxydirt werden (sie verschlucken Sauerstoff), und verschiedene Verbindungen geben, in denen sich das Kobalt als Metalloxyd vorfindet (Co_2 6 werthig).

Die gebildeten Verbindungen heisen Kobaltiakverbindungen und sind sehr verschiedenartig zusammengesetzt (Roseokobaltiake, Luteokobaltiake u. a.). Nickel gibt keine solchen Verbindungen. Dieses Verhalten wird folgendermassen bei der Analyse benutzt. Die Lösung des Nickel- und Kobaltsalzes wird mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und mit unterchlorigsaurem Natron ($NaClO$) behandelt. Beim Erwärmen erfolgt Oxydation des Kobaltsalzes indem eine dunkelrothe Lösung des Luteokobaltsalzes entsteht. Das Nickelsalz wird nicht oxydirt und durch Natronhydrat wird grünes Nickeloxydhydrat gefällt, während Kobalt in Lösung bleibt (Vortmann).

Specielle Reactionen.

Nickel. Ni = 59.

§ 59. Metallisches Nickel löst sich leicht in Salpetersäure unter Wasserstoffentwicklung. Schwerer löslich ist es in Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Nickelsalze sind in Lösungen und im krystallisirten Zustande grün, im wasserfreien gewöhnlich gelb gefärbt.

Reactionen der Nickelsalze. *Schwefelnickel* (s. § 55). Schwefelammonium (unter gewissen Bedingungen auch Schwefelwasserstoff) fällt schwarzes Hydrat des Schwefelnickels, welches in verdünnten Mineralsäuren in der Kälte unlöslich ist; in Königswasser löst es sich beim Erwärmen auf. In Schwefelammonium, welches freies Ammoniak enthält, ist es mit brauner Farbe löslich, was als qualitatives Merkmal der Nickelsalze dient. Aus einer solchen Lösung wird es durch Essigsäure beim Erwärmen ausgefällt. Zur vollständigen Ausfällung mit Schwefelammonium lässt man dasselbe bei Gegenwart von Chlorammonium einwirken.

Nickeloxydul $Ni(HO)_2$ und *kohlensaures Nickel* $NiCO_3$ (s. § 56) werden als grüne Niederschläge erhalten, ersteres beim Fällen von Nickelsalzlösungen mit Aetzalkalien, letzteres beim Fällen mit kohlensaurem Kalium oder Natrium.

Nickeloxydhydrat $(Ni_2)(HO)_6$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlor oder Brom (nicht von Jod) auf Nickeloxydulhydrat bei Gegenwart von Aetznatron. Schwarzer Niederschlag (s. § 56).

Cyannickel (s. § 57). Cyankalium fällt grünes Cyannickel $NiCy_2$, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels unter Bildung von K_2NiCy_4 leicht löslich ist. Dieses Doppelsalz wird beim Kochen an der Luft nicht verändert (oxydirt sich nicht); bei Einwirkung von Aetzkali und Chlor (Chlor- oder Bromwasser) wird schwarzes Nickeloxydhydrat $(Ni)_2(HO)_6$ ausgeschieden; bei Einwirkung von verdünnten Säuren wird Cyannickel ausgefällt. Anwendung bei der Analyse s. § 57.

Ammoniakdoppelverbindungen (s. § 61). Ammoniak und kohlensaures Ammonium fällen saure Nickelsalzlösungen nicht. In neutralen Lösungen wird anfangs ein Niederschlag gebildet, welcher sich im Ueberschuss des einen oder des anderen Reagenses mit himmelblauer Farbe löst und durch unterchlorigsaures Natron nicht oxydirt wird. Aetzkali fällt Nickeloxydul vollständig aus ammoniakalischen Lösungen.

Zur Nachweisung nur geringer Mengen von Nickel genügen die eben angeführten Reagentien wegen ungenügender Empfindlichkeit nicht. Sulfokohlensaures Kalium K_2CS_3 ist eins der empfindlichen Reagentien: durch dasselbe wird in einer Lösung eines Nickel-

oxydulsalzes eine dunkelrothe Färbung erhalten. Die Gegenwart anderer Metalle, auch die des Kobalts, verdeckt diese Reaction.

Nickelverbindungen geben, wenn sie im trockenen Zustande in der Boraxperle oder Phosphorsalzperle in der Oxydationsflamme geschmolzen werden (s. § 40) ein braunrothes Glas, welches beim Abkühlen gelb wird. Das Glühen der Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme verändert die Farbe nicht; die Boraxperle wird dabei infolge der Reduction von Nickel grau und undurchsichtig. Die Gegenwart auch nur kleiner Mengen von Kobalt verdeckt die Reaction vollständig.

Kobalt. Co = 59.

§ 60. Das metallische Kobalt ist in allen Beziehungen dem metallischen Nickel ähnlich. Beim Lösen in Säuren wird Wasserstoff entwickelt und Kobaltoxydulsalz gebildet. Die Kobaltoxydulsalze bilden sehr characteristische Farbenwandlungen in Lösungen. Die Lösungen der Kobaltsalze sind rosenroth, aber beim Eindampfen findet oft, z. B. bei Kobaltchlorür, bei salpetersaurem Kobalt, eine Veränderung der Farbe statt — die rosenrothe Lösung geht in blau über. Eine solche blaue Lösung wird auch beim Lösen von Kobaltoxyd oder dem kohlensauren Salze in concentrirter Salpetersäure erhalten.[1]) Genau dieselben Unterschiede in der Farbe besitzen auch die Kobaltverbindungen im festen Zustande. Die wasserhaltigen Salze, welche Krystallwasser enthalten, z. B. krystallisirtes Kobaltchlorür, salpetersaures Kobalt, sind rosenroth. Beim Ausstreiben des Wassers findet Farbenwechsel statt. Wasserfreies Kobaltchlorür ist blau; salpetersaures Kobalt ist ebenfalls blau. Eine der wenigen Ausnahmen in dieser Beziehung bildet schwefelsaures Kobalt, welches wasserhaltig und wasserfrei rosenroth ist.

Reactionen der Kobaltsalze. *Schwefelkobalt* (s. § 55). Das schwarze Hydrat wird durch Schwefelammonium (in einigen Fällen auch durch Schwefelwasserstoff) vollständig bei Gegenwart von Chlorammonium ausgefällt. In verdünnten Mineralsäuren ist es wenig löslich, in Königswasser löst es sich vollkommen.

Kobaltoxydul und kohlensaures Kobalt (s. § 59). Bei der Einwirkung von Aetzalkalien wird anfangs ein blauer Niederschlag eines basischen Salzes der Säure, deren Salz zu dem Versuche genommen wurde, ausgefällt. Beim Kochen dieses Niederschlages mit

[1]) Die Veränderung der Kobaltlösungen hängt nach aller Wahrscheinlichkeit von der Gegenwart eines mehr oder weniger wasserhaltigen Salzes in der Lösung ab. Kobaltchlorür z. B. stellt wahrscheinlich in der rosenrothen Lösung das Salz $CoCl + 6H_2O$ vor; beim Eindampfen ändert sich die Zusammensetzung des aufgelösten Salzes und in der blauen Lösung ist wahrscheinlich ein Kobaltsalz, welches weniger Krystallwasser enthält, $CoCl_2 + 2H_2O$, vorhanden.

einem Ueberschusse von Aetzkali wird Kobaltoxydulhydrat, $Co(HO)_2$, welches rosenroth ist, gebildet. Die Farbe des Niederschlages ist fast immer bräunlich in Folge der Oxydation (Bildung von Kobaltoxydhydrat). Bei Gegenwart von Alkohol in alkalischer Lösung findet vollständige Oxydation und Bildung von braunem Kobaltoxyduloxydhydrat statt. Kohlensaures Kalium und Natrium geben einen violetten Niederschlag von basisch kohlensaurem Kobalt.

Kobaltoxydhydrat $(Co_2)(HO)_6$ wird bei der Einwirkung von Chlor, Brom und Jod (Unterschied von Nickel) bei gleichzeitiger Gegenwart von Aetznatron als schwarzer Niederschlag erhalten. Eigenschaften s. § 56.

Ammoniakverbindungen (s. § 58). Ammoniak und kohlensaures Ammonium geben in sauren Lösungen keine Niederschläge; in neutralen Lösungen entstehen Niederschläge, die sich aber im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder lösen; ammoniakalische Lösungen werden an der Luft oxydirt, sie bräunen sich. Aetzkali fällt aus ammoniakalischer Lösung nur einen Theil Kobalt als blaues basisches Salz; in vollkommen oxydirter Lösung entsteht kein Niederschlag. Anwendung bei der Analyse s. § 58.

Cyandoppelsalze $K_4\,Co\,Cy_6$ und $K_6(Co_2)\,Cy_{12}$ (s. § 57). Cyankalium fällt aus Kobaltsalzlösungen einen gelblichen Niederschlag von Cyankobalt $Co\,Cy_2$, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löslich ist und das Doppelsalz $K_4\,Co\,Cy_6$ bildet. Verdünnte Mineralsäuren fällen aus ihm wieder Cyankobalt; die mit Essigsäure angesäuerte Lösung gibt mit salpetrigsaurem Kalium eine blutrothe, in verdünnter Lösung rosenrothe Färbung (Bildung von Cyankaliumkobaltnitrit). Der Uebergang in Kaliumkobaltcyanid $K_6(Co_2)\,Cy_{12}$ und die Anwendung des letzteren Salzes in der Analyse ist in § 57 erklärt.

Salpetrigsaures Kobaltoxydkalium. Eine neutrale Lösung eines Kobaltsalzes fällt bei Gegenwart von salpetrigsaurem Kalium und freier Essigsäure (die Lösung muss stark sauer reagiren) einen krystallinischen gelben Niederschlag $(Co)_2(NO_2)_6 \,.\, 6KNO_2 + aq$ [1]) Anwendung bei der Analyse s. § 58.

[1]) Die von Erdmann gegebene Formel ist in letzterer Zeit von Satler bestätigt worden. Bei quantitativen Arbeiten wird eine andere Methode zur Erhaltung des Doppelsalzes benutzt und scheinbar ist die Zusammensetzung desselben anders. Zur Lösung des Kobaltsalzes fügt man einen geringen Ueberschuss von Aetzkali, hierauf Essigsäure bis zur Lösung des Niederschlages und schliesslich eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium, die mit Essigsäure angesäuert ist. Es wird ein bräunlicher Niederschlag erhalten, der bald, besonders bei gelindem Erwärmen gelb und krystallinisch wird. Die Zusammensetzung desselben ist $(Co_2)(HO)_2(NO_2)_4 + 6KNO_2$ (Strohmayer).

Beim Schmelzen in der Borax- oder Phosphorsalzperle an einem Platindrahte (s. § 40) geben Kobaltverbindungen ein *dunkelblaues Glas*. Die blaue Farbe verändert sich in der Reductionsflamme nicht. Die kleinste Menge einer Kobaltverbindung ist hinreichend um die Färbung zu geben; die Gegenwart von Nickel beeinflusst die Reaction nicht.

Systematischer Gang der Analyse der Metalle der dritten Untergruppe der dritten Metallgruppe.

§ 61. a. *Nickel und Kobalt.* Bei der systematischen Analyse (s. unten b) werden Nilkel und Kobalt als Hydrate der Schwefelverbindungen, nachdem man den Niederschlag vom Schwefelammonium mit schwacher Salzsäure in der Kälte behandelt hat, erhalten. Ein Theil der gewaschenen und noch feuchten Schwefelverbindungen wird mit Borax oder Phosphorsalz geprüft: eine blaue Perlenfärbung weist auf die Gegenwart von Kobalt hin. Zur Aufsuchung des Nickels löst man die Schwefelmetalle in Königswasser (s. § 55) und verdampft die überschüssige Säure. Die Lösung theilt man in zwei Portionen, da es, wenn man die Methode der Cyandoppelverbindungen anwendet, bequem ist Nickel aufzusuchen und weniger bequem auf Kobalt zu prüfen; ungekehrt ist, wenn man das salpetrigsaure Kaliumdoppelsalz anwendet, Kobalt leicht aufzusuchen, und weniger leicht auf Nickel zu prüfen. Die eine Portion fällt man mit Cyankalium und löst den Niederschlag im Ueberschuss des letzteren auf (s. § 57). Bei Anwesenheit von Nickel bekommt man auf Zusatz von Bromwasser einen schwarzen Niederschlag (bei Gegenwart von Aetzkali). Die andere Portion der Lösung sättigt man mit kohlensaurem Natrium und fällt unter Beobachtung der nöthigen Bedingungen (s. § 58) mit salpetrigsaurem Kalium bei Gegenwart von Essigsäure. Ein gelber krystallinischer Niederschlag zeigt die Gegenwart von Kobalt an.

b. *Metalle der III., II. und I. Gruppe.* Die Lösung wird (wenn sie sauer ist) mit Ammoniak neutralisirt und, nachdem man etwas Chlorammonium zugefügt hat, mit Schwefelammonium gefällt (Bedingungen s. § 46 u. 55), solange auf Zusatz von demselben noch ein Niederschlag entsteht. Alle Metalle der dritten Gruppe sind theils als Schwefelverbindungen, theils als Oxyde im Niederschlage, in Lösung sind die Metalle der II. und I. Gruppe. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, dann mit der Spritzflasche in ein Glas gespült und mit verdünnter Salzsäure (1 Thl. Säure auf 10 Thl. Wasser) *in der Kälte* behandelt (s. § 55). NiS und CoS werden nicht gelöst und werden wie zu Anfang dieses Paragraphen ange-

geben weiter bearbeitet. Die von diesen Schwefelmetallen abfiltrirte Lösung wird nach § 50a u. b untersucht (Oxydiren mit Salpetersäure oder chlorsaurem Kalium, fällen mit kohlensaurem Baryum u. s. w.). Hier wird der Gang der Analyse der III. Gruppe angegeben, wie er in allen Fällen angewendet wird; der Studirende kann und soll selbst die möglichen Wege zur Trennung aufsuchen. Bei allen diesen bleibt der wichtigsten Punkt die vorherige Ausscheidung der drei Untergruppen der III. Gruppe. Die Metalle der II. und I. Gruppe, die im Filtrate vom Schwefelammoniumniederschlage sich befinden, werden nach § 43a und § 31 aufgesucht.

Quantitative Bestimmungen und Trennungen.

§ 62. I. **Bestimmungen.** Bei der quantitativen Bestimmung des Kobalts und Nickels muss berücksichtigt werden, dass die nichtflüchtigen organischen Säuren die vollständige Fällung hindern; als wasserfreie Schwefelmetalle Nickel und Kobalt zu bestimmen, ist wegen der Unbeständigkeit ihrer Zusammensetzung nicht möglich.

Bestimmung des Nickels. Nickel wird immer als Oxydul, NiO, bestimmt. Die Nickelsalzlösungen werden mit überschüssigem Aetzkali gefällt, und zum Kochen erhitzt (oder mit kohlensaurem Natrium in verdünnter Lösung). Der Niederschlag wird anfangs durch Decantation gewaschen, wobei jedesmal das Wasser gekocht wird; diese Operation wird zwei oder drei Mal wiederholt. Am besten ist es, dieselbe in einem Platingefässe vorzunehmen; der getrocknete Niederschlag wird geglüht. — Bei Trennungen kommt es öfters vor, dass das Nickel vorher als Schwefelnickel gefällt werden muss. Die Fällung mit Schwefelammonium wird unter den in § 51 angegebenen Bedingungen ausgeführt. Das Schwefelammonium muss vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt sein, die Fällung muss bei Gegenwart einer grösseren Menge von Chlorammonium geschehen. Wenn der Niederschlag (mit den in § 51 erwähnten Vorsichtsmassregeln) gesammelt und getrocknet is, löst man ihn in Königswasser in einem Glase, in welches auch die Asche des Filters gethan wird. Die Lösung wird mit Aetzkali gefällt, und Nickel als Oxydul bestimmt.

Die electrolytische Bestimmung des Nickels geschieht wie beim Zink angegeben wurde (§ 52). Man verwendet dabei eine ammoniakalisch gemachte Lösung des salpetersauren Salzes. Das Wägen des Nickels geschieht genau so wie beim Zink angegeben wurde.

Die Bestimmung des Kobalts wird anders ausgeführt als die Nickelbestimmung.

1. *Die Bestimmung als metallisches Kobalt* ist die genaueste. Die Reduction geschieht durch Glühen im Wasserstoffstrome. Alkalien und schwerflüchtige Säuren, z. B. Schwefelsäure, müssen abwesend sein. Wenn man Kobaltchlorür oder salpetersaures Kobalt hat, so wird die Lösung in einem Platin- oder Porzellantiegel eingedampft; in dem Deckel desselben befindet sich eine Oeffnung (s. § 51), in welche eine Röhre eingesteckt wird, um den Wasserstoff durchzuleiten. Anfangs gibt man ganz geringe Hitze und steigert sie gegen das Ende der Operation, damit man nicht das Kobalt in pyrophorischem Zustande erhält. Die Vollständigkeit der Reduction ersieht man aus dem sich gleichbleibendem

Gewicht des Tiegels nach zwei Wägungen. Die Methode ist auf folgende Weise verbessert worden: Die Lösung des Kobaltsalzes wird in einer Platinschale fast bis zum Kochen erhitzt, dann fügt man Aetzkali in geringem Ueberschusse zu und setzt das Erhitzen so lange fort, bis der Niederschlag braun, fast schwarz geworden ist. Das Waschen geschieht anfangs durch Decantation, dann auf dem Filter mit kochendem Wasser. Der getrocknete Niederschlag wird, wie oben angegeben, mit Wasserstoff reducirt.

2. *Bestimmung als schwefelsaures Salz.* Bei der Bestimmung des Kobalts kommt es öfters vor, dass man das Kobalt vorher als Schwefelkobalt fällen muss. Die Fällung des Schwefelkobaltes geschieht unter eben denselben Bedingungen, die beim Nickel beschrieben sind. Die schliessliche Bestimmung des Kobalts ist in diesem Falle am bequemsten so auszuführen, dass man die Lösung des Schwefelkobalts in Königswasser, welches man, wie beim Nickel angegeben wurde, herstellt, mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure bis zur vollständigen Verflüchtigung der Salzsäure und Salpetersäure erwärmt. Die Lösung wird hierauf in einen Platintiegel übergeführt, vorsichtig erwärmt (indem man die Flamme des Brenners auf den oberen Theil des Tiegels richtet), bis keine weissen Nebel von Schwefelsäure mehr ausgestossen werden, und das zurückbleibende schwefelsaure Kobalt gewogen. Eine doppelte Wägung ist nothwendig, damit man sich überzeugt, dass die Austreibung beendet ist. Als schwefelsaures Kobalt kann das Kobalt auch in Salzen mit leichtflüchtigen Säuren bestimmt werden.

3. *Die Bestimmung als salpetrigsaures Kaliumdoppelsalz* gehört zu den genauen und in vielen Fällen anwendbaren Methoden. Die kobalthaltige Lösung darf nicht zu verdünnt sein (300 Thl. Wasser auf 1 Thl. Kobaltsalz): saure Lösungen werden mit Aetzkali neutralisirt. Zur Lösung fügt man Aetzkali in geringem Ueberschusse, hierauf Essigsäure, solange der ursprünglich entstandene Niederschlag nicht gelöst wird, und eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kalium, welche mit Essigsäure angesäuert ist. Das Glas lässt man sodann 12—24 Stunden an einem warmen Orte stehen. Der Niederschlag wird anfangs mit einer Lösung (1 : 10) von essigsaurem Kalium gewaschen. Man löst den Niederschlag in Salzsäure und bestimmt das Kobalt durch Fällen mit Aetzkali wie in 1.

§ 63. II. **Trennungen.** *Kobalt und Nickel.* 1. Die Trennung des Kobalts vom Nickel als *salpetrigsaures Kaliumdoppelsalz* ist die genaueste. Die Salzlösung wird zunächst (wenn nöthig) mit Aetzkali neutralisirt. Hierauf verfährt man, wie bei der Bestimmung des Kobalts angegeben ist. Die vollständige Ausfällung kann nur durch einen Controlversuch erkannt werden. Die Abwesenheit von Baryum, Strontium und Calcium ist nothwendig. Diese Metalle geben mit salpetersaurem Nickel unlösliche Doppelsalze, z. B. $NiSr(NO_2)_4$. Die Menge des Nickels ergibt sich entweder aus der Differenz, oder indem man das Filtrat vom salpetrigsaurem Doppelsalz mit Aetzkali fällt. Die folgenden Trennungs-Methoden stehen der eben beschriebenen an Genauigkeit nach. 2. Bei der Trennung vermittelst der *Cyandoppelsalze* wird die Kobalt- und Nickellösung, die, wenn nöthig vorher neutralisirt wird, mit überschüssigen reinem Cyankalium (oder Aetzkali und Blausäure) gefällt, so lange der ursprünglich gebildete Niederschlag nicht gelöst wird. Die Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, behandelt mit Brom und fügt von Zeit zu Zeit Aetzkali hinzu. Nickel wird als schwarzes Oxyd ausgefällt, wel-

ches man in Salzsäure löst, und aus welcher Lösung man das Nickel wieder nach § 62 fällt. Kobalt wird am einfachsten aus der Differenz bestimmt. 3. Die Methode von Vortmann ist in § 58 beschrieben.

b. Kobalt und Nickel von der 2. Untergruppe der III. Gruppe. (Mangan und *Zink.) Die allgemeinen Methoden* der Trennung, die auf *die Unlöslichkeit des wasserfreien Schwefelnickels und Kobalts* in verdünnter Salzsäure und auf die Reduction des Nickeloxyduls und Kobaltoxyduls mit Wasserstoff gegründet sind, sind bei der Trennung von Zink nicht genau. *Die speciellen Methoden* der Trennung sind bei Weitem genauer. Von allen steht die Trennung des Kobalts *als salpetrigsaures Kaliumdoppelsalz* obenan. Die Methode ist in § 62 und 63a beschrieben; sie gestattet die Trennung des Kobalts von Nickel, Mangan und Zink. Kobalt kann auch von Mangan und Zink vermittelst der *Cyandoppelverbindungen* getrennt werden. Nachdem man die Lösung mit reinem Cyankalium gefällt und den gebildeten Niederschlag im Ueberschusse des Fällungsmittels gelöst hat, kocht man die Flüssigkeit, nachdem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat. Hierauf fällt man mit Salzsäure Cyankobalt-Zink aus der Lösung und kocht bis zur Entfernung der Blausäure. Der Niederschlag wird in Aetzkali gelöst und Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Kobalt bestimmt man am besten aus der Differenz. Behufs Trennung des Nickels vom Zink wird, nach der Methode von Wöhler, die Lösung mit einer überschüssigen, frisch bereiteten Lösung von Cyankalium (oder Aetzkali und Blausäure) gefällt. Die erhaltene Lösung wird mit Schwefelkalium gefällt. Es wird Schwefelzink gefällt, welches gewogen wird. Die Lösung, in welcher sich Nickel befindet, wird mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure behandelt; mit Aetzkali wird alsdann Nickeloxydul gefällt. — Das Verfahren nach Schmitt und Brunner ist bequemer als die Methode Wöhler's. Die salzsaure oder salpetersaure Lösung wird mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, doch so, dass eine geringe Menge Säure im Ueberschuss verbleibt, und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Wenn die Fällung beendet ist, fügt man einige Tropfen einer Lösung von essigsaurem Natrium hinzu und leitet von neuem Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag von Schwefelzink bleibt 12 Stunden stehen; man filtrirt, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser und bestimmt als Schwefelzink (s. § 51). Nickel wird mit Aetzkali gefällt, nachdem man vorher den Schwefelwasserstoff verjagt hat. Nach Beilstein trennt man Nickel von Zink, indem man die Lösung mit Ammoniak fällt, den Niederschlag in Citronensäure löst und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Zink wird als Schwefelzink gefällt; im Filtrate bestimmt man Nickel electrolytisch. — Zur Trennung von Mangan fällt man zuerst mit Aetzkali, wäscht die erhaltenen Oxyde aus und behandelt sie, nachdem sie getrocknet sind, in einer Kugelröhre mit gasförmiger Salzsäure unter Glühen. Die erhaltenen wasserfreien Chlormetalle werden in derselben Röhre mit Wasserstoff zu Metallen reducirt. Nach Beendigung der Operation wird das nicht veränderte Mangan mit Wasser ausgezogen. Zur Trennung des Mangans von Nickel kann man eine von den Methoden benutzen, die auf die Fähigkeit des Mangans und Unfähigkeit des Nickels, höhere Sauerstoffverbindungen einzugehen, gegründet sind, wobei man entweder mit Bleisuperoxyd oder Chlor bei Gegenwart von überschüssiger Essigsäure, oder mit Chlor in wässriger Lösung behandeln kann, indem man in letzterem Falle Manganoxyd mit kohlensaurem Baryum fällt. Die Bedingungen sind in § 53a angegeben.

c. Kobalt und Nickel von der 1. Untergruppe der III. Gruppe. (Aluminium, Chrom und Eisen.) Am besten ist es die speciellen Trennungs-Methoden anzuwenden. Man kann auch die bereits beschriebenen allgemeinen Methoden benutzen, d. h. die Fällung mit Schwefelammonium bei Gegenwart von Weinsäure. Besser ist es indessen, das Eisen und Aluminium als bernsteinsaure oder basischessigsaure Salze abzuscheiden (s. § 45 B). Für Eisen, besonders wenn sich im Verhältniss zu Kobalt und Nickel wenig Eisen vorfindet, kann man mit Ammoniak und Chlorammonium behandeln. Eisen wird als Oxyd gefällt, während Kobalt und Nickel in Lösung verbleiben. Schliesslich benutzt man zur Trennung des Chroms die Reaction der Oxydation des Chroms zu Chromsäure (s. § 45).

d. Kobalt und Nickel von den Metallen der I. und II. Gruppe. Man benutzt die Reaction der Chlorverbindungen mittelst Wasserstoff (§ 62), oder auch, wo es möglich ist, die Methoden, die auf die Eigenschaften der Metalle der I. und II. Gruppe gegründet sind.

Anhang zur dritten Gruppe der Metalle.

1.

§ 64. *Analyse der natürlichen Verbindungen der Metalle der III. Gruppe. Aluminium* bildet einen Hauptbestandtheil vieler wichtiger Silicate (Feldspathe, Glimmer, Thon); Disten, Topas, Chiastolith u. a. sind Silicate des Aluminiums. Kryolith hat die Formel $(Al_2)Na_2Fl_8$. Die Analyse dieser Mineralien wird bei den entsprechenden Metalloïden betrachtet werden. Hier betrachten wir die Analyse der einfacheren Aluminiumverbindungen. Die Thonerde findet sich in der Natur entweder wasserhaltig (Gypsit, Diaspor, Bauxit) oder wasserfrei (Korund, Saphir, Rubin); die Analyse dieser Verbindungen wird nach dem in § 37 Angegebenem bewerkstelligt. Die Thonerde wird durch saures schwefelsaures Kalium in Lösung übergeführt; für die wasserfreie Thonerde ist es am besten, Schmelzen mit Aetzkali anzuwenden; Chrom findet sich hauptsächlich als Chromeisenstein $FeCr_2O_4$. Das Mineral wird nicht direct zu Chromsäure oxydirt; man schmilzt es zuerst mit Borax oder saurem schwefelsaurem Kalium und oxydirt hierauf nach § 40.

Eisen, Mangan und *Zink* finden sich in der Natur als Schwefelmetalle, Sauerstoffverbindungen und kohlensaure Salze. Die Analyse der Schwefelverbindungen: Schwefeleisen oder Eisenkies, FeS_2, Zinkblende, ZnS, muss später beschrieben werden (s. II. Abtheilung: Schwefel). Die kohlensauren Salze: Eisenspath, $FeCO_3$, Manganspath, $MnCO_3$, Galmei, $ZnCO_3 + ZnSiO_3$, und auch alle Sauerstoffverbindungen: Eisenglanz, Rotheisenstein, Fe_2O_3, Brauneisenstein (wasserhaltiger, Fe_2O_3), Magneteisenstein, Fe_3O_4, Braunit und Manganit, Mn_2O_2 (wasserhaltig und wasserfrei), sind in Säuren löslich und ihre Analyse wird deshalb nach den weiter oben angegebenen Methoden bewerkstelligt. Die wasserfreien Verbindungen (Eisenglanz, Magneteisenstein, Braunit) sind in Säuren beim Erwärmen nur schwierig und langsam löslich. Die Analyse des Mangansuperoxydes ist in § 51 angegeben. Die vollständige Analyse dieser Verbindungen kann wegen der Complicirtheit der anderen Bestandtheile

hier nicht erklärt werden; einige Fälle sind in den Beispielen enthalten (IV. Abtheilung); dort sind auch die Legirungen, in welche diese Metalle eintreten, erwähnt.

Die verbreitetsten Erze des *Kobalts* und *Nickels* sind die Verbindungen derselben mit Schwefel oder Arsenik: Speiskobalt ($CoAs$), Kupfernickel (Ni_2As), Kobaltglanz ($CoAs$, CoS_2), Nickelglanz ($NiAsNiS_2$). Diesen Erzen analog ist die Speise ($NiCoAs$) zusammengesetzt, ein Product, welches bei der Verarbeitung von Kobalterzen auf blaue Farbe, Smalte, gebildet wird. Kobalt und Nickel sind beständige Begleiter; alle aufgeführten Erze enthalten beide Metalle, der Name der Erze hängt von der grösseren Menge des einen Metalles ab. In diesen Erzen finden sich ausserdem auch die Metalle Fe, Sb, Cu, Bi u. a. Die Analyse aller dieser Verbindungen ist auf die Ueberführung des Schwefels und Arsens in Schwefel- oder Arsensäure gegründet: man schmilzt mit Soda und Salpeter oder behandelt mit Chlor (s. V. Gr. Arsen und II. Abtheilung: Schwefel). Beim ersten Verfahren erhält man (nach dem Behandeln mit Wasser) die Oxyde, welche in Säuren gelöst werden, im zweiten Falle werden Nickel und Kobalt als Chlormetalle erhalten (ebenso wenn die Mineralien mit Königswasser behandelt werden). Nachdem man die Metalle der IV. Gruppe durch Schwefelwasserstoff (s. IV. Gr.) abgeschieden hat, benutzt man zur Trennung der Metalle der III. Gruppe Methoden, die im Allgemeinen beschrieben wurden. — Die weniger wichtigen Erze: Kobalt- und Nickelblumen (arsensaure Salze) und schwarzes Kobalt (Kobalt- und Manganoxyd) sind in Säuren löslich.

2.

Die Salze der Phosphorsäure und anderer Säuren, welche zusammen mit den Metallen der dritten Gruppe im Niederschlage von Schwefelammonium enthalten sein können.

§ 65. Im Schwefelammoniumniederschlage (aus saurer Lösung) können zusammen mit den Metallen der III. Gruppe die in Wasser unlöslichen, in Säuren aber löslichen Salze der Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure und Fluorwasserstoffsäure vorkommen. Diese Verbindungen werden deshalb zusammen mit den Metallen der III. Gruppe ausgefällt, weil das Schwefelammonium die Säure, in der diese Salze gelöst waren, neutralisirt. Folgende Kennzeichen weisen auf die Gegenwart dieser Säuren zusammen mit den Metallen der III. Gruppe hin: die Nothwendigkeit einer sauren Lösung und besonders die Gegenwart der Metalle der II. Gruppe (Baryum u. a.) zusammen mit denen der III. Gruppe. Die Metalle der II. Gruppe können nur als Salze der angeführten Säuren im Niederschlage enthalten sein. Wenn man zu der sauren Lösung der Metalle der III. Gruppe, die man zu analysiren hat, nicht Schwefelammonium, sondern vorsichtig Ammoniak zugiesst, bis die Flüssigkeit nur eben alkalisch geworden ist, so dient die Bildung eines Niederschlages unter diesen Bedingungen (Neutralisation der Säuren) als Merkmal für die Gegenwart dieser Säuren. Diese Methode ist aber nicht immer genau (s. § 66). Um diese Säuren auffinden zu können, muss man sich mit den Eigenschaften der Salze der angeführten Säuren vertraut machen. Hier beschreiben wir ausführlich die qualitativen Reactionen der Phosphorsäure, wegen der Wichtigkeit dieser Verbindung und der ähnlichen Reactionen bei der Analyse der Verbindungen dieser Säure mit

den Metallen der 1. Untergruppe. Die quantitativen Reactionen (ebenso wie die Meta- und Pyrophosphorsäure) werden in der II. Abtheilung betrachtet. Schliesslich wird angegeben werden, wie die anderen Säuren im Schwefelammoniumniederschlage aufzusuchen sind, ihre ausführliche Beschreibung gehört in die II. Abtheilung.

Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure, PH_3O_4, krystallisirt in durchsichtigen Krystallen, welche an der Luft schnell zerfliessen. Beim Erhitzen (in einem Platintiegel) wird sie vollständig verflüchtigt, aber nur bei sehr hoher Temperatur. Die Phosphorsäure ist dreibasisch, ihre Salze sind feuerbeständig und, mit Ausschluss der löslichen Alkalisalze, in Wasser unlöslich. Die bei der Analyse gewöhnlich benutzen Alkalisalze enthalten zwei Atome Metall, z. B. Na_2HPO_4. Die Alkalisalze mit drei Atomen Metall, z. B. Na_3PO_4, werden schwer gebildet, sie besitzen alkalische Reaction und zersetzen sich leicht (z. B. durch Einwirkung von Kohlensäure oder von Wasser), indem sie in Salze mit zwei Atomen Metall übergehen. Die in Wasser unlöslichen, in Säuren aber löslichen Salze der Phosphorsäure sind am wichtigsten.

Die Phosphorsäure, ihre sauren Salze und die neutralen Ammonium-Metallsalze, verlieren beim Erhitzen (Glühen) Wasser oder Wasser und Ammoniak. Die Phosphorsäure geht zuerst (bei 417°) in Pyrophosphorsäure, dann in Metaphosphorsäure über.

$$PH_3O_4 - H_2O = PHO_3$$

Die phosphorsauren Salze geben je nach ihrer Zusammensetzung beim Glühen pyrophosphorsaure oder metaphosphorsaure Salze:

$$2Na_2HPO_4 - H_2O = Na_4P_2O_7$$

$$2Mg(NH_4)PO_4 - H_2O - 2NH_3 = Mg_2P_2O_7$$

$$Na(NH_4)HPO_4 - H_2O - NH_3 = NaPO_3$$

Die entstandene Metaphosphorsäure und Pyrophosphorsäure und ihre Salze besitzen Eigenschaften, die von denen der gewöhnlichen Phosphorsäure verschieden sind. Bei der Analyse ist es nothwendig darauf zu achten, wenn die Phosphorsäure oder deren Salze geglüht werden. Bei der quantitativen Analyse, und besonders bei der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure, müssen die gebildeten Meta- oder Pyrophosphorsäureverbindnngen wieder in die der gewöhnlichen Phosphorsäure übergeführt werden. Man muss ein Molekül Wasser oder Basis mit der Meta- und mit der Pyrophosphorsäure verbinden:

$$PHO_3 + H_2O = PH_3O_4$$

$$Na_4P_2O_7 + Na_2CO_3 = 2Na_3PO_4 + CO_2$$

Dieses wird durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren erreicht. Am besten geht die Reaction, wenn man die Meta- oder Pyro-Salze mit kohlensaurem Natrium schmilzt. Hierbei werden die phosphorsauren Salze der anderen, nicht alkalischen Metalle, gewöhnlich zersetzt, phosphorsaures Natrium und das Oxyd oder kohlensaure Salz des anderen Metalles wird gebildet. Wenn man die Schmelze mit Wasser behandelt, erhält man das Natriumsalz der gewöhnlichen Phosphorsäure in Lösung. Concentrirte Schwefelsäure führt die meta- und pyrophosphorsauren Salze beim Kochen bei weitem schlechter (langsamer und nicht vollstän-

dig) in die Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure über; nur bei solchen Salzen, deren Metall mit Schwefelsäure ein unlösliches Salz gibt (Baryumsalz, Bleisalz u. s. w.) verläuft die Reaction gut.

Bevor wir zu den Reactionen übergehen, müssen wir die Löslichkeit der phosphorsauren Salze in Säuren und die Bedingungen ihrer Ausscheidung aus sauren Lösungen näher betrachten. Auf diese äusserst wichtigen Eigenschaften ist die Aufsuchung und Abscheidung der Phosphorsäure gegründet.

Die Löslichkeit der phosphorsauren Salze in Säuren. Die Salze der Phosphorsäure besitzen bezüglich ihrer Löslichkeit in Säuren wichtige und characteristische Unterschiede. Die Salze der Metalle der II. Gruppe, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium sind in Essigsäure (das Baryumsalz sehr schwer) und ebenso in Mineralsäuren löslich. Die Salze der Metalle der III. Gruppe, besonders die Salze des Aluminiumoxydes und des Eisenoxydes, sowie einige Salze von Metallen der IV. Gruppe, sind in Essigsäure unlöslich, aber löslich in Mineralsäuren, z. B. in Salzsäure und Salpetersäure. Schliesslich sind einige Salze (des Zinns, des Quecksilbers, Wismuths, Molybdäns) in Salpetersäure unlöslich. Auf diese characteristischen Eigenschaften sind die Trennungsreactionen der Phosphorsäure von allen Metallen gegründet. Wenn man irgend ein phosphorsaures Salz in saurer Lösung von dem in demselben enthaltenen Metalle zu trennen hat, so verändert man die als Lösungsmittel dienende Säure und bereitet ein anderes in der genommenen Säure unlösliches phosphorsaures Salz; das vorher im Salze enthaltene Metall geht in Lösung über. Gesetzt, wir hätten phosphorsaures Magnesium in salzsaurer Lösung. Behufs Trennung des Magnesiums von der Phosphorsäure behandeln wir zunächst mit essigsaurem Natrium, welches mit der Salzsäure Chlornatrium und Essigsäure gibt. Wir veränderten die als Lösungsmittel dienende Säure, aber vorläufig ist noch alles in Lösung und keine Trennung ist erfolgt. Nun fügen wir Eisenchlorid hinzu: es wird in Essigsäure unlösliches phosphorsaures Eisenoxyd gebildet und das Magnesium bleibt in Lösung — die Trennung ist erfolgt. Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn die Phosphorsäure durch Herstellung in Salpetersäure unlöslicher phosphorsaurer Salze getrennt werden soll.

Ausscheidung der phosphorsauren Salze durch Neutralisation der sauren Lösung. Aus sauren Lösungen werden die phosphorsauren Salze durch Neutralisation der Säure ausgeschieden (die Gegenwart von Ammoniumsalzen hindert die Ausfällung einiger Salze). Schwefelammonium, Ammoniak, die Alkalien, kohlensauren Salze (auch die unlöslichen, z. B. kohlensaures Baryum) dienen für gewöhnlich zu diesem Zwecke. Wir werden einige Fälle, bei denen

die Ausscheidung der phosphorsauren Salze durch Neutralisation der Säure, mit ihrer Zersetzung begleitet ist, betrachten. Kohlensaures Baryum zersetzt bei der Einwirkung auf phosphorsaure Salze des Calciums und des Magnesiums dieselben, phosphorsaures Baryum (und nicht Magnesium und Calcium) wird ausgeschieden

$$Mg_3(PO_4)_2 + 6HCl + 3BaCO_3 = Ba_3(PO_4)_2 + 3MgCl_2 + 3CO_2 + 3H_2O$$

Bei Gegenwart von kohlensaurem Baryum gibt die Lösung von phosphorsaurem Aluminium in Aetzkali (beim Kochen) phosphorsaures Baryum. Schwefelammonium kann beim Neutralisiren einer sauren Lösung eines phosphorsauren Salzes unter gewissen Bedingungen (z. B. beim Erwärmen mit einem grossen Ueberschusse, sowie bei lange andauernder Einwirkung) dasselbe zersetzen, wobei Schwefelmetall ausgeschieden und phosphorsaures Ammonium gebildet wird. Die Aetzalkalien, Ammoniak und die kohlensauren Alkalimetallsalze fällen bei gewöhnlicher Temperatur die phosphorsauren Salze ohne Veränderung, beim Kochen kann aber Zersetzung eintreten, phosphorsaures Eisenoxyd wird z. B. durch Aetzkali beim Kochen zersetzt. Die Salze des Calciums, Strontiums und Magnesiums (aber nicht des Baryums) sind bezüglich der Aetzalkalien und kohlensauren Salze am beständigsten, sogar beim Schmelzen. Durch diese Reaction werden die Salze der schweren Metalle meistentheils zersetzt. Wir fügen hinzu, dass das Schmelzen mit kohlensaurem Natrium das gebräuchlichste Mittel ist, aus unlöslichen phosphorsauren Salzen Phosphorsäure in Lösung zu bekommen, weil dabei lösliches phosphorsaures Natrium gebildet wird.

Reactionen der phosphorsauren Salze. Wir gehen zum Studium der Reactionen über. Sie bestehen in dem Erhalten unlöslicher phosphorsaurer Salze, die wir nach ihrer Löslichkeit in Säuren ordnen. Wir fügen hinzu, dass die Reactionen auf freie Phosphorsäure fast ausschliesslich zur Unterscheidung derselben von der Meta- und Pyrophosphorsäure angewendet werden und bei diesen Säuren aufgeführt sind (s. II. Abtheilung, Phosphor).

a. *In Essigsäure lösliche Salze* (und in Mineralsäuren lösliche). Sie werden bei der Abscheidung aus saurer Lösung durch kohlensaures Baryum zersetzt, indem phosphorsaures Baryum gebildet wird. Die Phosphorsäure wird von dem Metall durch Darstellung eines Salzes einer der folgenden Gruppen getrennt.

Calciumsalz, $Ca_3(PO_4)_2$. Chlorcalcium fällt aus Lösungen der phosphorsauren Salze (aber nicht der Säure) einen weissen Niederschlag, $CaHPO_4$ oder $Ca_3(PO_4)_2$, welcher in Essigsäure, Mineralsäure und Chlorammonium löslich ist. Aus einer essigsauren Lö-

sung des phosphorsauren Calciums fällt oxalsaures Ammonium oxalsaures Calcium (unlöslich in Essigsäure).

Ammonium-Magnesiumsalz. Schwefelsaures Magnesium fällt aus einer neutralen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam das Salz $MgHPO_4$, beim Kochen sofort das Salz $Mg_3(PO_4)_2$. Beide Salze sind wenig characteristische amorphe Niederschläge. Das Ammonium-Magnesiumsalz $Mg(NH_4)PO_4$, ist eins der wichtigsten Salze für die Phosphorsäure (in der qualitativen und quantitativen Analyse). Dieses Salz bildet einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher durch Fällen einer neutralen Lösung eines phosphorsauren Salzes mit schwefelsaurem Magnesium bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak gebildet wird. Die Eigenschaften dieses Niederschlages sowie dessen Erhalten sind bereits beschrieben (§ 30). Das Verhalten zu Säuren ist dasselbe wie beim Calciumsalz.

Das Ammonium-Magnesiumsalz der Arsensäure ist in seinen Eigenschaften dem phosphorsauren Salz vollkommen ähnlich. Zur Unterscheidung des einen und des anderen Salzes löst man das zu prüfende Salz (welches gut ausgewaschen ist) in Salpetersäure, fügt salpetersaures Silber und tropfenweise Ammoniak hinzu. Das phosphorsaure Salz gibt einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silber, das arsensaure Salz gibt einen braunen Niederschlag von arsensaurem Silber.

b. *Salze, welche in Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren aber löslich sind.* Beim Neutralisiren einer sauren Lösung dieser Salze mit kohlensaurem Baryum, Schwefelammonium, Ammoniak werden dieselben ohne Veränderung ausgefällt. Beim Kochen mit Aetzkali werden sie zersetzt (für Aluminium bei Gegenwart von kohlensaurem Baryum). Die Phosphorsäure wird von den Metallen durch Darstellung eines phosphorsauren Salzes, welches der letzten Gruppe angehört, getrennt.

Aluminiumsalz $(Al_2)(PO_4)_2$. Die Aluminiumsalze geben in einer Lösung von phosphorsaurem Natrium einen weissen, gallertartigen Niederschlag von phosphorsaurem Aluminium, welches in Aetzkali löslich ist und aus dieser Lösung durch Chlorammonium ausgeschieden wird (wie die Thonerde). Von Thonerde unterscheidet er sich durch seine Unlöslichkeit in Essigsäure. Der Unterschied spricht sich noch deutlicher durch folgende Reaction aus. Wenn man die saure Lösung des phosphorsauren Aluminiums mit Weinsäure, dann mit Ammoniak im Ueberschuss und schliesslich mit schwefelsaurem Magnesium versetzt, so erhält man einen Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium.

Eisenoxydsalz $(Fe_2)(PO_4)_2$. Neutrale sowie essigsaure Lösungen phosphorsaurer Salze fällen beim vorsichtigen (tropfenweisen) Zufügen von Eisenchlorid einen gelblichweissen, gallertartigen Nieder-

schlag von phosphorsaurem Eisenoxyd. Er ist in Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren aber löslich. Aetzkali und Schwefelammonium zersetzen ihn beim Erwärmen (der Niederschlag ist Eisenoxyd oder Schwefeleisen, in der Lösung ist das phosphorsaure Alkalisalz). Das phosphorsaure Eisenoxyd erlaubt Phosphorsäure von vielen Metallen zu trennen. Behufs des richtigen zur Trennung einzuschlagenden Ganges muss man sich erinnern, dass phosphorsaures Eisenoxyd in einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd $(Fe_2)(C_2H_3O_2)_6$ und auch in anderen Eisenoxydsalzen etwas löslich ist. Hieraus folgt: 1. dass beim Fällen des phosphorsauren Eisenoxydes Eisenchlorid tropfenweise zugefügt werden muss (damit kein Ueberschuss von Eisenchlorid vorhanden ist, da sonst mit dem in der Lösung befindlichen essigsauren Salze essigsaures Eisen entsteht); 2. dass man das Eisenoxydsalz zu Oxydulsalz in dem Falle reduciren muss (essigsaures Eisenoxydul löst phosphorsaures Eisenoxyd nicht), wenn man aus einer Lösung, welche schon viel Eisenoxyd (wovon man sich durch einen vorläufigen Versuch überzeugt) enthält, Phosphorsäure abscheiden soll.

Bei Trennungen, die in der qualitativen Analyse angewendet werden, verfährt man auf Grund des oben Gesagten, auf folgende Weise: wenn man eine saure Lösung eines phosphorsauren Salzes hat, neutralisirt man mit kohlensaurem Natrium, indem man dasselbe tropfenweise, unter Schütteln, so lange zusetzt, bis eine Trübung, welche beim Schütteln nicht wieder aufgelöst wird, eintritt. Nun setzt man essigsaures Natrium im Ueberschusse zu und fällt, indem man tropfenweise Eisenchlorid zugibt, den gelblichweissen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd. Der Niederschlag entsteht, so lange als noch Phosphorsäure vorhanden ist, dann wird durch einen Tropfen von Eisenchlorid die Flüssigkeit braunroth gefärbt. Dieses Merkmal sagt uns, dass wir mit weiterem Zufügen von Eisenchlorid aufhören müssen: die rothe Färbung belehrt uns von der Bildung von essigsaurem Eisenoxyd (rothbraune Lösung, s. § 42), welches durch Einwirkung von überschüssigem Eisenchlorid auf essigsaures Natrium entstanden ist. Hierauf kocht man die Flüssigkeit: dadurch wird sie farblos (das lösliche essigsaure Salz geht beim Kochen in unlösliches basisches Salz über, s. § 42). Im Niederschlage befindet sich phosphorsaures und basisch essigsaures Eisenoxyd; alles Eisen ist aus der Lösung abgeschieden.

Wir fügen hinzu, dass die phosphorsauren Salze des Aluminiums und Chroms bei dieser Reaction nicht verändert werden, und wenn sie in Lösung waren, befinden sie sich zusammen mit Eisen im Niederschlage. Die phosphorsauren Salze des Baryums, Strontiums und Calciums werden zersetzt; alle Phosphorsäure geht als phosphorsaures Eisenoxyd in den Niederschlag, die Metalle gehen in Lösung.

Bei Gegenwart einer grösseren Menge von Eisenoxyd (s. weiter oben) wird die Reaction anders ausgeführt: die saure Lösung wird zum Kochen erhitzt, dann fügt man, unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses, unterschwefligsaures Natrium zur Reduction des Eisenoxydes hinzu und kocht zur Entfernung der schwefligen Säure (die Operation muss im Zuge vorgenommen werden). Nachdem man die Lösung mit kohlensaurem Natrium neutralisirt hat, fügt man überschüssiges essigsaures Natrium hinzu (dabei kann ein Niederschlag von phosphorsaurem Aluminium oder Chrom entstehen) und schliesslich tropfenweise Chlor- (oder Brom-)wasser. Sofort wird ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd gebildet. Bromwasser wird so lange zugefügt, als nicht eine rothbraune Färbung der Flüssigkeit eintritt, dann kocht man und verfährt wie oben (wir bemerken, dass ein Ueberschuss von Eisen als Eisenoxydulverbindung in Lösung bleibt). Bei Gegenwart von Mangan fällt man besser mit Eisenchlorid, da Brom Manganhyperoxyd ausfällt, wenn dasselbe im Ueberschusse angewendet wird.

Uransalz $(UO)_3PO_4$ und *Uranammoniumsalz* $(UO_2)(NH_4)PO_4$. Wenn man eine Lösung eines Uransalzes mit einer neutralen oder sauren Lösung eines phosphorsauren Salzes bei Gegenwart von essigsaurem Natrium oder essigsaurem Ammonium fällt, erhält man einen gelbweissen Niederschlag von phosphorsaurem Uran-Ammonium (dieses Salz wird zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure angewendet).

Silbersalz, Ag_3PO_4. Salpetersaures Silber fällt aus neutralen Lösungen einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silber, welcher in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich ist.

c. *Die Salze, welche in Salpetersäure unlöslich sind,* gestatten die Trennung der Phosphorsäure von allen Metallen. Zu qualitativen Reactionen werden sie, mit Ausschluss der Phosphormolybdänverbindung, nicht angewendet. Diese Salze werden durch Ammoniak, Alkalien und kohlensaure Alkalisalze zersetzt. (Dies ist auch der Weg zur Trennung der in ihnen enthaltenen Phosphorsäure von den Metallen).

Phosphormolybdänsaures Ammonium, $10MoO_3(NH_4)_3PO_4$, ist die empfindlichste Reaction auf Phosphorsäure. Das der Phosphormolybdänsäure entsprechende Hydrat bildet sich nach folgender Gleichung:

$$10MoO_2(HO)_2 + PO(HO)_3 = [(MoO_2)_{10}(PO)]O_{10}(HO)_3 + 10H_2O$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Phosphormolybdänsäure ein unvollständiges Anhydrit der Molybdänsäure und der Phosphorsäure ist. Ihre Salze sind denen der Pyrophosphorsäure, Dichromsäure u. a. analog.

Als Reagens dient eine Lösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure. Bei der Einwirkung auf neutrale oder saure Lösungen von Phosphorsäure und ihren Salzen wird ein feinkörniger, hellgelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium gebildet. Bei

geringen Mengen von Phosphorsäure entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, schneller, wenn man die Flüssigkeit bei mässiger Wärme (40°) stehen lässt. Von einer concentrirten Lösung eines phosphorsauren Salzes nimmt man zur Reaction nur einige Tropfen; eine grössere Menge eines phosphorsauren Salzes hindert die Reaction (phosphorsaures Natrium löst phosphormolybdänsaures Ammonium). Bei der Untersuchung nimmt die Flüssigkeit oft eine gelbe Färbung an, ohne dass ein Niederschlag gebildet wird. Dieses Merkmal kann aber nicht als Anzeige für die Gegenwart von Phosphorsäure dienen. — Phosphormolybdänsaures Ammonium ist in Wasser und Säuren zum Theil löslich, aber bei Gegenwart von freiem molybdänsaurem Ammonium ist es in Wasser und Salpetersäure unlöslich. Die organischen, nichtflüchtigen Säuren und überhaupt alle Verbindungen, welche reducirend wirken können (s. B. Jodwasserstoffsäure), hindern, indem sie die Molybdänsäure reduciren, die Reaction. Ammoniak zersetzt das phosphormolybdänsaure Ammonium vollständig schon in der Kälte, indem es phosphorsaures und molybdänsaures Ammonium bildet. (Dieses Salz wird oft bei quantitativen Trennungen der Phosphorsäure angewendet).

Wismuthsalz, $BiPO_4$. Neutrale und saure Lösungen werden bei Gegenwart von Salpetersäure durch salpetersaures Wismuth gefällt, indem ein weisser Niederschlag des Wismuthsalzes gebildet wird.

Bei quantitativen Trennungen des Phosphorsäure (von den Metallen) benutzt man Zinn-(oxyd)- und Quecksilber-(oxydul)-Salze, die in Salpetersäure unlöslich sind. Diese Salze werden bei den Trennungen durch Einwirkung von Zinn und Quecksilber auf salpetersaure Lösungen phosphorsaurer Salze erhalten. Bei dieser Reaction werden die phosphorsauren Salze dieser Metalle nicht rein erhalten (sondern im Gemisch mit überschüssiger Metazinnsäure und Quecksilberverbindungen). Beide Salze werden ebenfalls durch Ammoniak und kohlensaures Natrium zersetzt, wobei lösliche phosphorsaure Alkalisalze gebildet werden. Bei qualitativen Analysen werden diese Salze nicht gebraucht und geben wir deshalb die Bedingungen dieser Reactionen nicht an.

Systematischer Gang der Analyse.

§ 66. *Die Metalle der III. Gruppe und phosphorsaure Salze.* Die Gegenwart der phosphorsauren Salze stört den systematischen Gang der Analyse der Metalle der III. Gruppe nicht. Wenn man Anlass hat, die Gegenwart phosphorsaurer Salze vorauszusetzen, macht man vor der Fällung mit Schwefelammonium einen Versuch durch Neutralisation der Lösung mit Ammoniak, wie zu Anfang des § 65 angegeben ist; man fügt tropfenweise Ammoniak so lange hinzu, bis schwach alkalische Reaction eingetreten ist. Wenn alsdann beim Erwärmen ein Niederschlag gebildet wird, dient dies als

ein Merkmal für phosphorsaure Salze. Auf diesen einen vorläufigen Versuch, kann man zumal bei negativem Resultate, kein Urtheil über die Gegenwart oder Abwesenheit der phosphorsauren Salze abgeben, weil bei Gegenwart von Ammoniumsalzen Ammoniak nicht immer die phosphorsauren Salze aus ihrer Lösung ausscheidet. Bei weitem besser ist in dieser Beziehung die Reaction mit molybdänsaurem Ammonium (s. § 65); diese Reaction zeugt indessen nur von der Gegenwart der Phosphorsäure. Die Aufsuchung der übrigen Metalle erfordert den systematischen Gang der Analyse, welcher auf die Methode der Analyse der Metalle der III. Gruppe, welche in den §§ 61 und 50 erläutert ist, zurückgeführt wird. Wir führen denselben kurz an. Die Fällung mit Schwefelammonium geschieht unter den in den bezüglichen Paragraphen angegebenen Bedingungen (siehe auch die Ausscheidung phosphorsaurer Salze durch Neutralisation). Behufs Entfernung des Nickels und Kobaltes wird der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt; die Trennung und Aufsuchung derselben geschieht nach § 61. Die phosphorsauren Salze bleiben in der salzsauren Lösung zusammen mit der 1. und 2. Untergruppe der III. Gruppe. Bei der Analyse der natürlichen Phosphorsäureverbindungen ist Chrom abwesend. Diesen Fall erläutern wir ausführlicher. Wir erwähnen, dass am häufigsten die phosphorsauren Salze des Eisenoxydes, des Aluminiums, des Calciums und des Magnesiums vorkommen.

1. *Fällung als basisch essigsaure Salze und als phosphorsaures Eisenoxyd.* Bei Abwesenheit des Chroms geschieht die Trennung der 1. und 2. Untergruppe als basisch essigsaure Salze (s. § 50). Bei Gegenwart von phosphorsauren Salzen sind einige Abänderungen des Verfahrens nothwendig. Wenn man Eisenchlorid zur Prüfung und Abscheidung der Phosphorsäure anwendet, muss man sich von der Gegenwart von Eisenoxyd in der zu analysirenden Substanz überzeugen. Zu einer besonderen Portion der durch Lösung des Schwefelammoniums in verdünnter Salzsäure erhaltenen Lösung fügt man rothes Blutlaugensalz, $K_6(Fe_2)Cy_{12}$, wodurch Turnbullblau gebildet wird. Wenn die vorläufige Probe uns anzeigt, dass viel Eisen vorhanden ist, ist es von Nutzen, ja sogar nothwendig, die Lösung nicht zu oxydiren, s. § 65b; in dem Falle, dass nur wenig Eisen vorhanden ist, oxydirt man die ganze zur Analyse genommene Lösung, neutralisirt mit Soda, fügt essigsaures Natrium hinzu und fällt unter tropfenweisem Zugiessen mit Eisenchlorid (Aufsuchung und Trennung der Phosphorsäure), indem man alle in § 65b angegebenen Bedingungen einhält. Nachdem man gekocht hat, filtrirt man: im Niederschlage ist alle Phosphorsäure, als $(Al_2)(PO_4)_2$ und $(Fe_2)(PO_4)_2$, ebenso die basischessigsauren Salze von $(Al_2)O_3$ und

$(Fe_2)O_3$, wenn sich andere, nicht phosphorsaure, Salze dieser Metalle in Lösung befanden. In der Lösung befinden sich ausser Mangan und Zink Calcium und Magnesium, wenn sie als phosphorsaure Salze vorhanden waren. Man prüft das Filtrat auf Mangan, Zink, Calcium und Magnesium nach § 50 und 31. Der Niederschlag wird vom Filter gespült und mit Aetzkali behandelt; dasselbe löst Aluminiumoxyd und das phosphorsaure Salz desselben. Im Niederschlag ist Eisen und Phosphorsäure. Man filtrirt ab und prüft die Lösung mit Aetzkali auf Aluminium und Phosphorsäure nach § 65 b; den Niederschlag behandelt man mit Schwefelammonium unter gelindem Erwärmen. Die Phosphorsäure geht als phosphorsaures Ammonium in Lösung. Nachdem man das Schwefelammonium durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure (in geringem Ueberschuss) zerstört und von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt hat, prüft man auf Phosphorsäure durch Fällen mit schwefelsaurem Magnesium bei Gegenwart von Ammoniak und Chlorammonium (s. § 30.) Je nach den Bedingungen bei dem Versuche, ist es möglich, dass sich alle Phosphorsäure beim Aluminium in der Aetzkalilösung befindet.

2. *Fällung mit kohlensaurem Baryum.* Wir betrachten jetzt Fälle von Analysen phosphorsaurer Salze bei Gegenwart von Chrom, wenn schon, wie bereits angegeben, dies nur in künstlichen Verbindungen vorkommen kann. Die Gegenwart des Chroms wird, wie gewöhnlich, durch die Färbung der Boraxperle erkannt. Bei Gegenwart von Eisen wird die Lösung oxydirt und nach der in § 50 angegebenen Anleitung, benutzt man die Fällung mit kohlensaurem Baryum. Wenn man dasselbe anwendet, muss man sich überzeugen, dass nicht Baryum in der zu untersuchenden Lösung ist; Baryum kann in derselben als phosphorsaures Salz sein. Anwendung von Schwefelsäure in einer besonderen Portion der Flüssigkeit löst diese Frage schnell; sodann schreitet man zur Fällung der Lösung mit kohlensaurem Baryum, nachdem man dieselbe vorher mit kohlensaurem Natrium neutralisirt hat und hält die in § 36 a angegebenen Bedingungen ein. Nach beendigter Ausfällung ist im Niederschlage alle Phosphorsäure als $(Al_2)(PO_4)_2$, $(Cr_2)(PO_4)_2$, $(Fe_2)(PO_4)_2$, $Ba_3(PO_4)_2$. Phosphorsaures Baryum ist ebenfalls mit im Niederschlage, wenn die phosphorsauren Salze von Calcium und Magnesium, welche durch Baryum zersetzt werden, mit in der Lösung waren (s. § 65). Im Niederschlage kann ebenso $(Al_2)O_3$ und $(Fe_2)O_3$ enthalten sein, wenn Salze derselben in Lösung waren, nicht minder ist überschüssiges kohlensaures Baryum in demselben enthalten. In der Lösung sind ausser den aus dem kohlensauren Baryum gebildeten Salzen Mangan- und Zinksalze, sowie Calcium- und Magne-

tallen dieser Gruppe benutzt. Die Schwefelmetalle lösen sich ausser Schwefelquecksilber beim Kochen in Salpetersäure unter Bildung von salpetersauren Salzen und Ausscheidung von Schwefelwasserstoff. Schwefelblei wird dabei theilweise oxydirt und in das schwefelsaure Salz übergeführt. Schwefelquecksilber ist in kochender Salpetersäure vollkommen unlöslich. Wir bemerken, dass, weil aus Quecksilberoxydulsalzen durch Schwefelwasserstoff metallisches Quecksilber gefällt wird, die Trennung des Quecksilbers von den anderen Metallen durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Schwefelmetalle nur dann vorgenommen werden kann, wenn das ausgefällte metallische Quecksilber von neuem in Schwefelquecksilber übergeführt worden ist (durch Behandeln mit Mehrfachschwefelammonium, s. § 76), oder, wie man dies bei dem systematischen Gange der Analyse thut, wenn die Quecksilberoxydulverbindungen auf andere Weise entfernt worden sind (s. § 73). Schwefelquecksilber löst sich in Königswasser unter Bildung von Quecksilberchlorid $HgCl_2$.

Die Reaction der Salpetersäure ist in der Wirklichkeit nicht so einfach als oben angegeben wurde. Die Complicirtheit der Reaction, die man bei der quantitativen Analyse im Auge haben muss, hat ihren Grund darin, dass die Salpetersäure ausser der eben angegebenen Reaction, noch Oxydation der Reactionsproducte erzeugt. Der Schwefelwasserstoff wird oxydirt und Schwefel abgeschieden (der Schwefel kann unter diesen Bedingungen nicht zu Schwefelsäure oxydirt werden), so dass bei der Lösung der Schwefelmetalle stets ein Rückstand bleibt, welcher leicht mit Schwefelquecksilber verwechselt werden kann, weil der Schwefel (der nicht in krystallinischer Form, sondern amorph abgeschieden wird), indem er abgeschieden wird, leicht geringe Mengen von Schwefelverbindungen zurückhält, welche denselben oft dunkel, fast schwarz, färben. Ausserdem kann auch Schwefelblei oxydirt werden und in unlösliches (weisses) schwefelsaures Blei übergehen; schliesslich kann auch ein Theil des Quecksilbers die unlösliche (weisse) Verbindung $Hg(NO_3)2HgS$ geben. Wenn man auf diese Weise durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Schwefelmetalle einen unlöslichen Rückstand erhalten hat, darf man nicht nach der Farbe desselben urtheilen, sondern muss Controlversuche anstellen, um zu erfahren, was sich im Rückstande befindet. Die Controlversuche, welche man alsdann anwendet, sind weiter unten in den bezüglichen Paragraphen beschrieben. Das Schwefelquecksilber wird, wenn der Niederschlag ausschliesslich aus demselben besteht, durch Lösen in Königswasser und darauf folgende Reactionen auf Quecksilber erkannt (§ 77); wenn aber nur wenig Quecksilber zugegen ist (der Rückstand gering ist) durch Glühen des *trocknen* Niederschlages mit entwässerter Soda nach § 76. Schwefelsaures Bleioxyd wird durch seine Löslichkeit in essigsaurem Ammonium nach § 81 erkannt. Wenn der Niederschlag nur aus Schwefel besteht, so verbrennt derselbe beim Trocknen (in einem Porzellantiegel), ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

§ 73. **Chlormetalle.** Die Löslichkeit der Chlorverbindungen in Wasser ist bei den Metallen dieser Gruppe sehr verschieden. Chlorsilber und Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, sind in Wasser voll-

kommen unlöslich, Chlorblei und Kupferchlorür sind in Wasser sehr schwer löslich. Die übrigen Chlormetalle dieser Gruppe sind leicht in Wasser löslich. Hier sollen nur die unlöslichen Chlormetalle betrachtet werden, weil ihre Bildung zur Trennung des Silbers, der Quecksilberoxydulverbindungen und zum Theil auch des Bleis von den übrigen Metallen angewendet wird. Die Fällung derselben geht im systematischen Gang der Analyse (wegen des in § 72 b angegebenen Grundes) der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes voraus (s. § 83). Chlorsilber bildet einen weissen käsigen Niederschlag, welcher beim Schütteln Flocken bildet (und beim Stehen am Lichte violett wird). Quecksilberchlorür, $Hg_2 Cl_2$, und Chlorblei sind krystallinische weisse Pulver. Wir kommen weiter unten (in § 75 und § 76) auf ihre speciellen Eigenschaften zurück, und betrachten hier nur die Bedingungen ihrer Bildung und die Reactionen, durch welche sie sich unterscheiden.

Die Bedingungen der Bildung dieser Chlormetalle lassen sich hauptsächlich auf die Fällung der Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleilösungen mit Salzsäure (seltener mit löslichen Chlormetallen) zurückführen.

Bei der Fällung müssen folgende Bedingungen eingehalten werden. Concentrirte Salzsäure löst Chlorsilber und Quecksilberchlorür etwas auf; bei der Fällung muss deshalb verdünnte Salzsäure angewendet werden. Dieselbe darf aber nicht so weit mit Wasser verdünnt werden, dass dadurch Wismuthsalze ausgefällt werden. Die Unlöslichkeit des Chlorsilbers in verdünnter Salzsäure ist daraus ersichtlich, dass eine Lösung desselben in concentrirter Salzsäure beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag gibt. Bei der Analyse muss man einen Controlversuch anstellen, um sich von der Vollständigkeit der Ausfällung zu überzeugen. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und folgende Versuche mit demselben angestellt:

Das Verhalten zu Wasser und Ammoniak wird bei diesen Chlorverbindungen als qualitative Prüfung auf die in ihnen enthaltenen Metalle angewendet. Zur Aufsuchung des Chlorbleis, wenn es sich zusammen mit diesen Chlormetallen findet, werden dieselben mit Wasser gekocht. In kochendem Wasser ist Chlorblei ziemlich leicht löslich (bei Gegenwart von freier Salzsäure ist die Löslichkeit desselben in Wasser geringer); nachdem man einige Male mit Wasser gekocht hat, ist das Chlorblei ausgezogen und kann in der abfiltrirten wässrigen Lösung leicht erkannt werden (mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff, s. § 81). Zur Unterscheidung des auf dem Filter zurückgebliebenen Chlorsilbers und Quecksilberchlorürs wendet man Ammoniak an. Wenn man auf das Filter Ammo-

niak giesst, erhält man eine schwarze Amidoverbindung des Quecksilbers (s. § 76), und eine ammoniakalische Chlorsilberlösung, aus der durch Neutralisation mit Salpetersäure wieder Chlorsilber abgeschieden wird.

Die Brom- und Jodmetalle zeigen in vielen Stücken grosse Aehnlichkeit mit den Chlormetallen, aber weil dieselben im systematischen Gange der Analyse keine Anwendung finden, werden diese Verbindungen nur bei den qualitativen Reactionen der einzelnen Metalle aufgeführt werden.

§ 74. a. **Cyanverbindungen und Cyankaliumdoppelverbindungen.** Die Cyanverbindungen sind nicht für alle Oxydationsstufen der Metalle dieser Gruppe bekannt: für Quecksilberoxydul und Kupferoxyd sind die entsprechenden Cyanverbindungen nicht bekannt. Von den Cyanverbindungen ist nur das Cyanquecksilber in Wasser löslich. Die übrigen stellen unlösliche weisse Verbindungen dar. Als am wichtigsten für die Analyse werden hier nur die Cyanverbindungen betrachtet, welche in Cyankalium unter Bildung von Doppelverbindungen löslich sind. Hierzu gehören die Cyanverbindungen des Silbers, Kupfers, Cadmiums und Quecksilbers; die Verbindungen des Bleis und Wismuths gehen keine Doppelverbindungen mit Cyankalium ein und sind in demselben unlöslich. Die Cyanverbindungen des Silbers, Kupfers und Cadmiums bilden weise Niederschläge, welche durch Fällung der Salzlösungen der genannten Metalle mit Cyankalium gebildet werden. *Die Doppelsalze* mit Cyankalium werden durch Lösen der Cyan- oder Sauerstoffverbindungen, kohlensauren Salze, Chlormetalle und von Kupfer (was characteristisch ist), auch beim Lösen von Schwefelkupfer in Cyankalium, gebildet. Die dadurch gebildeten löslichen Doppelsalze haben die Zusammensetzung: $6KCy(Cu_2)Cy$; $2KCy . CdCy_2$; $KCyAgCy$; $2KCyHgCy_2$.

Bei der qualitativen Analyse (und auch bei der quantitativen) wird die Löslichkeit des Schwefelkupfers im Cyankalium angewendet, um dasselbe von Cadmium zu trennen. Die Salzlösungen dieser Metalle werden durch Cyankalium gefällt, die erhaltenen Niederschläge der Cyanmetalle durch Ueberschuss des Fällungsmittels aber gelöst. Wenn man in die erhaltene Lösung Schwefelwasserstoff einleitet, wird gelbes Schwefelcadmium gefällt. Kupfer bleibt in Lösung, und kann nur durch Zersetzung der Cyanverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure aufgefunden werden (s. § 83). Wegen der Schwierigkeit dieser Methode ist es rathsam, die Trennung mittelst unterschwefligsaurem Natrium vorzunehmen (s. § 74).

b. **Ammoniak - Doppelverbindungen.** Durch die Fähigkeit, Ammoniak - Doppelverbindungen zu geben, werden die Metalle der vierten Gruppe in zwei Abtheilungen geschieden. Silber, Quecksilber, Kupfer, Cadmium geben derartige Verbindungen; Blei und Wismuth geben keine. Von den Metallen, welche Ammoniak-Dop-

pelverbindungen geben, ist die des Quecksilbers unlöslich; die übrigen Metalle: Silber, Kupfer, Cadmium — geben lösliche Verbindungen. Diese Verbindungen werden durch Einwirkung von Ammoniak auf die Salzlösungen der genannten Metalle gebildet. Die Zusammensetzung der Ammoniak-Doppelverbindungen ist sehr verschieden: es können entweder wirkliche Doppelsalze der genannten Metalle mit Ammoniumsalzen, wie z. B. $(NH_4)_2SO_4 . CuSO_4 + 6H_2O$; $(NH_4)_2SO_4 CdSO_4 + 6HO_2$ gebildet werden, oder das Ammoniak verbindet sich mit den Metallsalzen und bildet Doppelverbindungen, die Amidoverbindungen heissen, so z. B. $CuSO_4 . 4NH_3 + H_2O$; $AgNO_3 . 2NH_3$. Die Verbindungen des Silbers und Queksilbers werden bei den speciellen Reactionen der entsprechenden Metalle betrachtet werden. Hier betrachten wir nur die Verbindungen des Kupfers und Cadmiums etwas näher, da sie zur Trennung dieser Metalle benutzt werden (s. § 83).

In der *Art der Bildung der Ammoniakverbindungen* unterscheidet sich das Kupfer von dem Cadmium. Die Kupferverbindungen entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium auf Kupfersalze; die Cadmiumverbindungen entstehen dagegen nur durch Einwirkung von Ammoniak. Die Kupferammoniakverbindungen geben eine dunkelblaue Lösung (die durch Einwirkung des Ammoniaks gebildete blaue Färbung kennzeichnet die Gegenwart des Kupfers); die Cadmiumverbindungen geben farblose Lösungen. Die Reactionen werden folgendermassen bei der Analyse angewendet. Die Kupfer- und Cadmiumsalzlösungen werden mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so dass die anfangs entstandenen Niederschläge wieder gelöst werden. Die blaue Lösung wird durch Hinzufügen von Cyankalium entfärbt, da Cyandoppelverbindungen gebildet werden. Die Trennung des Kupfers und Cadmiums wird dann durch Fällung von Schwefelcadmium mittelst Schwefelwasserstoff bewerkstelligt (s. Anfang des Paragraphen). Das verschiedenartige Verhalten der Cadmium- und Kupfersalze zu kohlensaurem Ammonium wird in der Analyse nicht zur Trennung des Kupfers und Cadmiums angewendet, es ist ungenau.

Schwefelsaure Salze. Die Unlöslichkeit der schwefelsauren Salze ist besonders characteristisch für Blei, weniger für Queksilberoxydul, weil das schwefelsaure Quecksilberoxydul in Wasser etwas löslich ist. Die übrigen Metalle geben leicht lösliche schwefelsaure Salze. Blei kann als schwefelsaures Salz von den übrigen Metallen getrennt werden. Die Eigenschaften dieser Verbindung werden beim Blei beschrieben werden.

Die Bildung unlöslicher basischer Salze bei der Einwirkung von Wasser unterscheidet das Wismuth von allen übrigen Metallen

dieser Gruppe. Es ist dies eine Trennungsreaction des Wismuths von den übrigen Metallen. Sie wird beim Wismuth beschrieben.

Specielle Reactionen.

Silber, Ag = 108.

§ 75. Silber ist weiss, hat das specifische Gewicht 10,57 und destillirt bei der Temperatur des Knallgasgebläses (der Dampf ist violett). Silber löst sich in Säuren ohne Wasserstoff zu entwickeln. Bei der Bildung der löslichen Silbersalze erfolgt gleichzeitig Zersetzung der Säuren, z. B. Entwicklung von Stickstoffoxyd aus Salpetersäure, schwefliger Säure aus Schwefelsäure

$$Ag + 2NHO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$

$$2Ag + 2SH_2O_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Reduction des Silbers aus seinen Salzen. Die Silbersalze sind hauptsächlich durch die Leichtigkeit, mit der aus ihnen das Silber abgeschieden wird, characterisirt. Die Abscheidung des Silbers erfolgt in der Mehrzahl der Fälle durch die Einwirkung des Lichtes. Die krystallisirten und unlöslichen Silbersalze werden am Lichte, in Folge der Ausscheidung von Silber, violett. Von solchen Säuren, die leicht in höhere Oxydationsstufen übergehen, wie z. B. von der phosphorigen oder schwefligen Säure scheiden die Silbersalze bei dem Versuch ihrer Darstellung sofort Silber ab; die Säuren dagegen werden oxydirt und gehen in Phosphorsäure oder Schwefelsäure über:

$$Ag_2SO_3 + H_2O = 2Ag + SH_2O_4$$

$$Ag_2HPO_3 + H_2O = 2Ag + PH_3O_4$$

Schwefligsaures Kalium fällt aus Silbersalzlösungen zuerst einen weissen Niederschlag, welcher sich schnell, besonders bei schwachem Erwärmen, in Folge der Abscheidung von Silber, schwärzt. Substanzen, die fähig sind in höhere Oxydationsstufen überzugehen, wie z. B. Eisenoxydulsalze, reduciren ebenfalls Silber aus seinen Salzen. Eisenvitriol scheidet beim Erwärmen sehr leicht einen grauen Niederschlag von metallischem Silber aus Silbersalzen aus; andererseits wird schwefelsaures Eisenoxyd gebildet:

$$6AgNO_3 + 6FeSO_4 = 6Ag + 2(Fe_2)(SO_4)_3 + (Fe_2)(NO_3)_6$$

In alkalischer Lösung verlaufen die Reductionsreactionen anders. Zu den Substanzen, die in alkalischer Lösung reduciren, gehört z. B. antimonige Säure, welche bei der Einwirkung auf Silbersalze in alkalischer Lösung Silber abscheidet, aber selbst in Antimonsäure übergeht (s. § 95).

Wasserstoff reducirt bei hoher Temperatur Silber aus vielen Verbindungen (Chlor, Brom, Jod, Schwefelsilber u. a.). Beim Glühen werden die Silbersalze organischer Säuren, sowie einige andere Verbindungen, z. B. Silberoxyd, kohlensaures Silber u. a., unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt (auf diese Eigenschaft ist die Bestimmung des Silbers in Salzen organischer Säuren gegründet).

Ammoniak-Doppelverbindungen. Ausschliesslich einiger Silberverbindungen, z. B. Jod- und Schwefelsilber, lösen sich alle übrigen, die wir bei der Analyse kennen lernen, leicht in Ammoniak.

Dies ist eine characteristische Eigenschaft der Silbersalze. Beim Lösen in Ammoniak entstehen, je nach den Bedingungen, entweder Ammoniakdoppelsalze oder sogenannte Amidoverbindungen. In sauren Lösungen gibt Ammoniak keinen Niederschlag, da sofort ein lösliches Ammoniak-Doppelsalz gebildet wird, z. B.

$$Ag\,NO_3 + NHO_3 + NH_3 = Ag\,NO_3\,.\,(NH_4)\,NO_3$$

In neutralen Lösungen löst sich der anfangs gebildete Niederschlag im Ueberschusse des Ammoniaks wieder auf, indem eine Amidoverbindung, z. B. $Ag\,NO_3\,2NH_3$, gebildet wird.

Reactionen der Silbersalze. *Chlorsilber.* Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen aus Silbersalzen einen amorphen weissen Niederschlag von Chlorsilber. Der Niederschlag wird beim Schütteln käseartig, beim Stehen am Lichte violett. In verdünnten Silbersalzlösungen erzeugt Salzsäure zuerst eine Trübung, allmählig bildet sich alsdann ein Niederschlag von Chlorsilber. Bei Reactionen, wo dieser Niederschlag gebildet werden soll, muss man verdünnte Salzsäure nehmen; ein Ueberschuss von concentrirter Salzsäure löst Chlorsilber. Aus einer solchen Lösung wird es auf Zusatz von Wasser ausgefällt. Als wichtige Eigenschaften desselben führen wir an: die Unlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure und die Löslichkeit in Ammoniak. Aus der Lösung in Ammoniak fällt Salpetersäure wieder Chlorsilber. Chlorsilber schmilzt bei 260° (Hornsilber). Die Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser macht dessen Trennung als solches von dem grössten Theil der anderen Metalle möglich; die Anwendung dieser Eigenschaft zur Analyse ist in § 73 erklärt.

Bromsilber wird durch Einwirkung von Bromkalium (oder Bromwasserstoffsäure) als blassgelber Niederschlag gefällt, welcher in Wasser und Salpetersäure unlöslich, im Lichte beständig und schwer (schwerer als Chlorsilber) in Ammoniak löslich ist. Bei quantitativen Arbeiten (s. Trennung des Chlors von Brom) wird Bromsilber durch Einwirkung von Bromkalium auf Chlorsilber erhalten.

Jodsilber, $Ag\,J$. Jodkalium fällt Jodsilber als gelben Niederschlag. Jodsilber ist am Licht beständig und in Ammoniak sowie Salpetersäure (beinahe) unlöslich.

Cyansilber, $Ag\,Cy$, weisser Niederschlag, wird durch Fällen mit Cyankalium erhalten. Unlöslich in Salpetersäure, löst es sich in Ammoniak und Cyankalium unter Bildung eines Doppelsalzes (s. § 74 a). Aus dieser letzteren Lösung fällt Salpetersäure Cyansilber, Schwefelwasserstoff aber Schwefelsilber. (Unterschied von Chlorsilber s. Blausäure: II. Abtheilung, Stickstoff).

Chromsaures und phosphorsaures Silber, $Ag_2\,CrO_4$ und $Ag_3\,PO_4$, werden durch Fällen mit chromsaurem Kalium oder phosphorsaurem Natrium erhalten. Chromsaures Silber ist ein roth-

brauner Niederschlag; phosphorsaures Silber ist blassgelb. Beide Salze lösen sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak.

Weniger characteristisch sind folgende Verbindungen:

Schwefelsilber, AgS (s. § 72). Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff fällen schweres amorphes Schwefelsilber, das in verdünnten Säuren (ebenso in Schwefelammonium, Schwefelkalium und Cyankalium) unlöslich, in Salpetersäure aber leicht löslich ist.

Silberoxyd, Ag_2O, (das Hydrat wird nicht gebildet) ist graubraun und wird durch Einwirkung der Alkalien (in deren Ueberschusse ist es unlöslich) und des Ammoniaks erhalten; im Ueberschuss des letzteren ist es löslich. In sauren Lösungen erzeugt Ammoniak keinen Niederschlag.

Kohlensaures Silber, $AgCO_3$, wird als weisser Niederschlag durch kohlensaures Natrium (unlöslich im Ueberschusse) gefällt und löst sich in Ammoniak.

Quecksilber, Hg = 200.

§ 76. Quecksilber gibt zwei Reihen von Verbindungen: Oxydul- und Oxydverbindungen. Nicht lölich in Salzsäure löst es sich in Salpetersäure und Schwefelsäure. Wasserstoff wird hierbei nicht entwickelt:

$$3Hg + 8NHO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$Hg + 2SH_2O_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Je nach den Bedingungen entstehen bei der Lösung in Säuren entweder Oxydul- oder Oxydsalze. Weiter unten werden die Eigenschaften und Reactionen dieser Verbindungen betrachtet werden. Jetzt betrachten wir die für alle Quecksilberverbindungen wichtige qualitative (und zum Theil auch quantitative) Reaction, die auf die Abscheidung des metallischen Quecksilbers gegründet ist. Beim Glühen wird der grüsste Theil der Quecksilberverbindungen zersetzt: das freigewordene Quecksilber verflüchtigt sich. Quecksilber unterscheidet sich von allen anderen Metallen durch seine physikalischen Eigenschaften: es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (bei — 39° wird es fest), beim Erwärmen verwandelt es sich leicht in Dampf (sein Siedepunkt ist 360°). Aus seinnn Verbindungen wird es leicht metallisch abgeschieden und ist diese Reaction eine der wichtigsten für dasselbe.

Ausscheidung des Quecksilbers aus den Salzen (Oxyd- und Oxydulsalzen). 1. *Mit wasserfreiem kohlensaurem Natrium.* Wenn man ein Gemisch von einem trocknen Quecksilbersalze mit entwässertem kohlensauren Natrium in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, wird metallisches Quecksilber ausgeschieden, verflüchtigt sich und setzt sich an den kalten Wänden

oberhalb der erwärmten Stelle ab. Bei geringen Mengen von Quecksilber wird ein metallischer Spiegel gebildet — bei grösseren Mengen werden ausser dem Spiegel noch metallische Tropfen erhalten. Zum Gelingen des Versuches ist es nothwendig, dass die Substanzen möglichst trocken verwendet werden. Die Reaction gelingt schlecht mit Quecksilberverbindungen, die ohne Zersetzung flüchtig sind (Quecksilberchlorid u. a.).

2. *Mit Kupfer.* Wenn ein Tropfen einer (neutralen oder schwach sauren) Quecksilberverbindung auf ein blankes Kupferblech gebracht wird, erhält man einen metallischen Fleck (Quecksilber wird ausgeschieden). Beim Erwärmen des Bleches wird das Quecksilber verflüchtigt und der Fleck verschwindet.

3. *Mit Zinnchlorür,* $SnCl_2$. Die Quecksilberoxydulsalze fällen bei der Einwirkung von überschüssigem Zinnchlorür ein graues Pulver von metallischem Quecksilber aus:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg.$$

Die Quecksilberoxydverbindungen geben bei Gegenwart von Salzsäure (so lange Zinnchlorür nicht in hinreichender Menge vorhanden ist) einen Niederschlag von Quecksilberchlorür:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

Bei weiterem Hinzufügen von Zinnchlorür wird dann metallisches Quecksilber, wie weiter oben angegeben, abgeschieden.

Quecksilberoxydulsalze. Salpetersaures Quecksilberoxydul $(Hg_2)(NO_3)_2$, aus welchem fast alle Quecksilberoxydulverbindungen erhalten werden, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf überschüssiges metallisches Quecksilber in der Kälte erhalten. Weniger allgemeine Fälle der Darstellung von Quecksilberoxydulsalzen sind die durch Reduction der Quecksilberoxydsalze. Die Quecksilberoxydulsalze gehen umgekehrt leicht in Quecksilberoxydsalze über. Dieser Uebergang geschieht so, dass die Hälfte des Oxydulsalzes in Oxydsalz übergeht, die andere Hälfte gibt metallisches Quecksilber: solch eine Zersetzung lässt sich auf die Einwirkung hoher Temperatur, Erhitzen oder bisweilen sogar Kochen mit Wasser, zurückführen. Einige Verbindungen, wie z. R. Quecksilberoxydul, oder Jodquecksilber, zeigen sehr schwer Reactionen

$$Hg_2O = HgO + Hg \qquad Hg_2J_2 = HgJ_2 + Hg$$

Beim Erhitzen mit Salpetersäure oder bei der Einwirkung von Chlor gehen die Oxydulsalze (ohne Ausscheidung von metallischem Quecksilber) in Oxydsalze über:

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2$$

Aus der Reihe der Quecksilberoxydulverbindungin sind einige, z. B. die Cyanverbindung $Hg_2(CN)_2$ und die Schwefelverbindung Hg_2S, nicht bekannt. Bei dem Versuch, dieselben zu erhalten, wer-

den die Oxydverbindungen HgS und $Hg(CN)_2$ erhalten und metallisches Quecksilber ausgeschieden.

Reactionen der Quecksilberoxydulsalze. *Quecksilberoxydul* Hg_2O (das Hydrat ist nicht bekannt). Aetzalkalien geben einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul, welcher sich leicht (schon bei schwachem Erwärmen) in Sauerstoff und Quecksilber spaltet.

Amidverbindungen. Ammoniak gibt mit Quecksilberoxydulsalzen (löslichen und unlöslichen) unlösliche Amidverbindungen, welche durch ihre schwarze Farbe characterisirt sind. Die Reaction der Bildung und die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist aus der folgenden Gleichung ersichtlich:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = (NH_2Hg_2)Cl + NH_4Cl$$

$$(Hg_2)(NO_3)_2 + 2NH_3 = (NH_2Hg_2)NO_3 + (NH_4)NO_3$$

Diese Amidverbindungen sind sehr unbeständig: erstere verliert schon an der Luft Ammoniak und gibt wieder Quecksilberchlorür, die zweite wird besonders leicht durch überschüssiges Ammoniak unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung von Oxydsalz zersetzt.

Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2. Salzsäure und lösliche Chlormetalle geben in Quecksilberoxydulsalzen einen krystallinischen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür. Die Verbindung ist in Wasser, ebenso in verdünnten Mineralsäuren unlöslich. Beim Kochen mit Salpetersäure oder Königswasser geht es in Quecksilberchlorid über (es löst sich auf). Salzsäure wirkt auf gleiche Weise, aber dabei wird Quecksilber abgeschieden. Wenn man Quecksilberchlorür mit wässrigem Ammoniak übergiesst, so schwärzt es sich (s. weiter oben). Die Anwendung dieser Verbindung in der Analyse zur Trennung des Quecksilbers als Oxydul ist in § 73 erklärt.

Schwefelquecksilber (des Oxyduls) Hg_2S ist nicht bekannt. Schwefelwasserstoff erzeugt in Quecksilberoxydulsalzen einen schwarzen Niederschlag; der aus einem Gemisch von Schwefelquecksilber HgS und metallischem Quecksilber besteht.

Für die qualitative Prüfung auf Quecksilber ist es wichtig, die Eigenschaften dieses Niederschlages zu betrachten. Beim Kochen mit Salpetersäure wird eine weisse Verbindung (der Niederschlag wird weiss) gebildet, die unlöslich in Salpetersäure ist und die Zusammensetzung $2HgS . Hg(NO_3)_2$ hat. In Königswasser ist der Niederschlag löslich, Quecksilberchlorid wird gebildet. Bei der Einwirkung von mehrfach-Schwefelverbindungen, sowie von Ammoniak und Alkalimetallen geht metallisches Quecksilber, wenn es sich im Niederschlage befindet, in Schwefelquecksilber über (das Quecksilber verbindet sich direct mit Schwefel). Wenn bei der Analyse Oxydulsalze durch Schwefelwasserstoff ausgefällt worden sind, so kann man nicht nach dem Behandeln des Niederschlages mit Schwefelammonium, auf Quecksilberoxydulsalze

prüfen (da man Schwefelquecksilber, die oxydische Verbindung erhalten hat). Wenn Quecksilberoxydulsalzlösungen mit Schwefelammonium behandelt werden, enthält, je nach der Menge des angewendeten Reagenses und je nach dessen Zusammensetzung, der Niederschlag entweder metallisches Quecksilber oder nicht (beim Ueberschuss von mehrfach Schwefelammonium und beim Erwärmen). Die anderen Eigenschaften des Niederschlages, die auf den Eigenschaften des HgS beruhen, sind bei den Quecksilberoxydsalzen angeführt. Aus dem Gesagten geht hervor, dass man beim systematischen Gang der Analyse die Quecksilberoxydulverbindungen aus der Lösung vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff entfernen muss, sonst kann man nicht vollkommen das Quecksilber als Schwefelquecksilber abtrennen (s. § 72 b). Die Quecksilberoxydulverbindungen werden durch Fällen mit Salzsäure entfernt (s. § 83.)

Quecksilberjodür $Hg_2 J_2$ und *chromsaures Quecksilberoxydul* $Hg_2 Cr O_4$ sind characteristische Verbindungen. Quecksilberjodür wird durch Einwirkung von Jodkalium als grünlicher Niederschlag erhalten. Es geht leicht (unter Ausscheidung von Quecksilber, der Niederschlag wird grau) in Quecksilberjodid über. Das chromsaure Salz wird durch Fällen von Quecksilberoxydulsalzlösungen mit chromsaurem Kalium erhalten; es bildet einen ziegelrothen Niederschlag (s. § 41).

Schwefelsaures Quecksilberoxydul $Hg_2 SO_4$ ist schwer in Wasser löslich. Es wird als weisser krystallinischer Niederschlag beim Fällen der Quecksilberoxydulsalze mit Schwefelsäure, oder einem löslichen schwefelsaurem Salze erhalten.

Die characteristischen Reactionen der Abscheidung des metallischen Quecksilbers sind weiter oben beschrieben: diese Reactionen (besonders die Einwirkung des Zinnchlorürs), sowie die Bildung des Quecksilberchlorürs (und schwefelsauren Salzes) und der schwarzen Amidoverbindung — sind die characteristischen Reactionen auf Quecksilberoxydul.

§ 77. *Quecksilberoxydsalze.* Für die Quecksilberoxydsalze dient das Quecksilberchlorid (Sublimat) als Ausgangsverbindung. Durch die Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser werden besonders die Quecksilberoxydverbindungen von den Oxydulverbindungen unterschieden (Quecksilberchlorür $Hg_2 Cl_2$ ist unlöslich). Das salpetersaure Salz bildet sich bei der Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure (beim Erwärmen) auf Quecksilber. Ausserdem werden, wie bereits erwähnt wurde, die Quecksilberoxydsalze leicht aus den Oxydulsalzen gebildet. Die löslichen neutralen Quecksilberoxydsalze, z. B. das salpetersaure, schwefelsaure, gehen durch Behandeln mit einer grösseren Menge Wasser in lösliche saure Salze und schwerlösliche basische Salze über. Bei der Einwirkung hoher Temperatur zersetzt sich der grösste Theil der Salze; nur Chlor-, Brom- und Jodquecksilber verflüchtigen sich beim Erhitzen ohne Zersetzung

(Quecksilberchlorid sogar beim Kochen mit Wasser). Bei der Einwirkung von reducirenden Substanzen gehen die Oxydsalze in Oxydulsalze über: Eine dieser Reductionsreactionen, die Einwirkung des Zinnchlorürs $SnCl_2$, ist schon erwähnt worden (s. § 75).

Reactionen der Quecksilberoxydsalze. *Quecksilberoxyd* HgO (das Hydrat gibt es nich). Aetzkali fällt aus Quecksilbersalzen einen braunen Niederschlag von basischem Salz, welcher bei weiterem Hinzufügen von Aetzkali in gelbes Quecksilberoxyd übergeht (im Ueberschuss des Fällungsmittels ist der Niederschlag unlöslich). In saurer Lösung ist die Fällung nicht vollständig; bei Gegenwart von Ammoniumsalzen wird ein weisser Niederschlag von Quecksilberamidverbindungen erhalten (s. weiter unten). Quecksilberoxyd wird beim Glühen in Quecksilber und Sauerstoff gespalten.

Amidverbindungen (oxydische). Ammoniak und kohlensaures Ammonium fällt aus Quecksilberoxydsalzlösungen weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge von Amidverbindungen. Die Farbe dieser Niederschläge unterscheidet dieselben von den entsprechenden Oxydulverbindungen. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist aus der Gleichung ersichtlich:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = (NH_2Hg)Cl + NH_4Cl$$

$$Hg(NO_3)_2 + 2NH_3 = (NH_2Hg)NO_3 + (NH_4)NO_3$$

s. auch § 15.

Schwefelquecksilber. HgS. Schwefelwasserstoff fällt zuerst einen weissen Niederschlag, welcher bald durch gelb, orange, braun in schwarz übergeht. Zuerst wird die Doppelverbindung $HgCl_2$, 2HgS oder $Hg(NO_3)_2$ 2HgS, welche weiss ist, gebildet, bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium geht sie aber in schwarzes Schwefelquecksilber über. Eine vollständige Fällung von Schwefelquecksilber aus saurer Lösung kann nur erreicht werden, wenn dieselbe stark mit Wasser verdünnt worden ist. Schwefelquecksilber ist in Salpetersäure auch beim Kochen unlöslich (characteristisches Kennzeichen). Königswasser löst Schwefelquecksilber; beim Erwärmen wird Quecksilberchlorid erhalten. Schwefelquecksilber löst sich bei Gegenwart von Aetzalkalien in Schwefelkalium (und Natrium) auf (Schwefelammonium löst es nicht). An der Luft oxydirt sich das Schwefelquecksilber nicht (es wird zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers benutzt). Die Anwendung zur Analyse und die Specialitäten der Fällung mit Schwefelwasserstoff und der Einwirkung der Salpetersäure sind in §§ 72 und 76 aufgeführt.

Quecksilberjodid, HgJ_2. Jodkalium fällt einen rothen Niederschlag von Quecksilberjodid, welcher sich im Ueberschusse des Fällungsmittels unter Bildung des Doppelsalzes HgK_2J_4 leicht löst.

Die Abscheidung des Quecksilbers aus den Oxydverbindungen ist ebenfalls eine characteristische Reaction und ist zu Anfang des § 76 beschrieben; wir verweisen auch hier auf die Reaction mit $SnCl_2$.

Quecksilberoxydul und -Oxyd werden, wenn sie sich zusammenfinden, leicht durch die verschiedenen Eigenschaften der Chlorverbindungen Hg_2Cl_2 und $HgCl_2$ unterschieden; Salzsäure fällt die Oxydulsalze, die Oxydsalze aber nicht.

Kupfer, Cu = 63,4.

§ 78. Kupfer besitzt eine characteristische rothe (kupferrothe) Farbe, löst sich leicht in Salpetersäure, schwieriger in Schwefelsäure; Salzsäure löst dasselbe fast gar nicht. Bei der Einwirkung von Säuren wird kein Wasserstoff frei (mit Ausnahme der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure); dabei werden Kupferoxydsalze gebildet. Durch Reduction der Kupferoxydsalze entstehen die Kupferoxydulsalze; die Reduction kann auch noch weiter gehen (Bildung des Quadrantoxyds).

Abscheidung des Kupfers aus Verbindungen. Dieselbe geschieht leicht und wird sowohl als qualitative als auch als quantitative Reaction angewendet. Bei der Einwirkung von kohlensaurem Natrium (wasserfreiem) und Kohle werden die Kupferverbindungen bei genügend hoher Temperatur (in der Reductionsflamme) reducirt. Der Versuch muss auf einem Stück Kohle mit Zuhülfenahme des Löthrohres [1]) vorgenommen werden. Wenn die Schmelze mit Wasser in einem Achatmörser gerieben wird, bleiben nach dem Entfernen der Kohle in dem Mörser metallische Flimmerchen von Kupfer zurück. Leichter und einfacher erfolgt die Reduction durch den galvanischen Strom. Wenn man eine Kupferlösung, die mit Salzsäure angesäuert ist, in einem Platingefäss mit einem Stück Zink zusammenbringt, erfolgt infolge des durch das Platin und Zink bewirkten galvanischen Stromes die Reduction des Kupfers sehr schnell (diese Reaction wird zur quantitativen Bestimmung des Kupfers angewendet, s. § 84). Dieselbe Reaction kann noch anders ausgeführt werden (tauglich zur qualitativen Analyse). Man dreht einen (hinreichend starken) Platindraht zu einer Spirale zusammen und bringt denselben in eine angesäuerte Kupferlösung, in die Mitte der Spirale bringt man ein Stück Eisendraht — nach einiger Zeit bedeckt sich alsdann die Spirale mit Kupfer.

Kupferquadrantoxyd, Cu_4O wird (nach Rose) durch Reduction der Kupferoxydsalze (in alkalischer Lösung) mit Zinnoxydul, welches in Aetzkali gelöst ist, erhalten

$$4CuSO_4 + 3SnO + 14KHO = Cu_4O + 3K_2SnO_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

Das Kupferquadrantoxyd bildet ein grünes Pulver, welches äusserst leicht oxydirt wird und in Kupferoxyd übergeht. Salze sind für diese Oxydationsstufe nicht bekannt: bei der Einwirkung von Säuren wird aus dem Kupferquadrantoxyd Oxydsalz und metallisches Kupfer gebildet. Das Kupferquadrantoxyd unterscheidet sich von den anderen Oxydations-

[1]) Ueber das Löthrohr, s. III. Abtheilung, Anhang.

stufen des Kupfers besonders dadurch, dass es mit Ammoniak keine Doppelverbindungen eingeht.

Kupferoxydulsalze. Das Kupferoxydul, Cu_2O, und seine Verbindungen werden durch Reduction der Kupferoxydsalze gebildet. Das wasserfreie Kupferoxydul (findet sich in der Natur — Rothkupfererz) ist ein krystallinisches rothes Pulver, welches durch Reduction der Kupferoxydsalze durch Kochen mit Traubenzucker, bei Gegenwart von Aetzalkalien und Weinsäure (auch arsenige Säure, s. Arsenik, und besonders Chloroform), erhalten wird. Das Kupferoxydul kann nur einige Salze bilden: Schwefelsäure bildet bei der Einwirkung auf Kupferoxydul unter gleichzeitiger Abscheidung von metallischem Kupfer Oxydsalz. Salpetersäure gibt direct Oxydsalz. Salzsäure löst Kupferoxydul ohne Zersetzung, indem eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür gebildet wird, aus welcher Wasser einen schwer löslichen weissen Niederschlag von Kupferchlorür Cu_2Cl_2 fällt. Dieselbe Verbindung erhält man durch Reduction des Kupferchlorids mit schwefliger Säure, phosphoriger Säure oder mit Zinnchlorür $SnCl_2$:

$$2\,CuCl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = Cu_2Cl_2 + SH_2O_4 + 2\,HCl$$

Die übrigen Oxydulverbindungen werden aus der salzsauren Lösung von Kupferchlorür erhalten. Chlorkalium (-Natrium, -Ammonium) löst ebenfalls Kupferchlorür, indem es damit ein Doppelsalz $Cu_2K_4Cl_6$ bildet. Die Kupferoxydulverbindungen sind in der Mehrzahl der Fälle wenig beständig, sie absorbiren aus der Luft Sauerstoff und gehen in Oxydsalze über. Chlor und Salpetersäure führen sie ebenfalls in Oxydsalze über. Es ist bemerkenswerth, dass einige Kupferverbindungen nur als Oxydulverbindungen bekannt sind. Hierher gehören die Verbindungen Cu_2J_2, Cu_2Cy_2, $Cu_2(CyS)_2$ (die entsprechenden Oxydverbindungen sind nicht bekannt). Diese Salze werden bei den Kupferoxydsalzen, für deren Reactionen die Bildung dieser Verbindungen sehr characteristisch ist, beschrieben.

Reactionen der Kupferoxydulsalze. Die Reactionen auf Kupferoxydul, oder richtiger auf dessen salzsaure Lösung, sind folgende:

Kupferoxydulhydrat $Cu_2(HO)_2$ wird durch Aetzalkalien und deren kohlensaure Salze als gelber Niederschlag gefällt. Der Niederschlag oxydirt sich schnell.

Die Ammoniakverbindung $Cu_2Cl_2 . 2\,NH_3$ ist löslich in Wasser und entsteht durch Einwirkung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium. Eine farblose Lösung wird nur erhalten, wenn ausgekochte Lösungen benutzt werden (die keinen Sauerstoff aus der Luft enthalten). Kupfer gibt bei der Einwirkung von Ammoniak, ohne Luftzutritt, ebenfalls die Ammoniakverbindung. An der Luft

wird die farblose Lösung blau, infolge der Aufnahme von Sauerstoff und Bildung der Kupferoxyd-Ammoniakverbindung.

Kupfersulfür, Cu_2S. Das Hydrat wird als schwarzer Niederschlag bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff gefällt. Das wasserfreie Kupfersulfür wird durch Glühen des Hydrates gebildet und ist ein graurothes Pulver. Es ist bemerkenswerth, dass dies die einzige bekannte wasserfreie Schwefelverbindung des Kupfers ist; sie wird auch aus Schwefelkupfer gebildet (s. § 79).

Schliesslich fügen wir noch hinzu, dass Kupferjodür, Kupfercyanür und Kupferrhodanür weisse Niederschläge bilden, die durch Fällen mit den entsprechenden Kaliumsalzen erhalten werden (sie werden bei dem Kupferoxyde betrachtet werden).

§ 79. *Kupferoxydsalze.* Die Kupferoxydsalze werden durch Lösen von Kupfer in Säuren gebildet; ihre Bildung erfolgt nach denselben Gleichungen, die beim Quecksilber angeführt wurden. Kupferchlorid wird durch Einwirkung von Königswasser auf Kupfer gebildet. Die Kupferoxydsalze geben blau oder grün gefärbte Lösungen. Dieselbe Farbe besitzen auch die krystallisirten wasserhaltigen Salze. Die wasserfreien Salze sind meistens weiss.

Reactionen der Kupferoxydsalze. *Kupferoxyd.* Aetznatron fällt aus Kupferoxydsalzen einen voluminösen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, $Cu(HO)_2$; beim Erwärmen desselben in der Flüssigkeit wird er schwarz, indem sich das Hydrat $3\,CuO \,.\, H_2O$ daraus bildet. Letztere Verbindung wird direct erhalten, wenn man mit einer warmen Lösung reagirt. Die Gegenwart von Ammoniumsalzen verändert die Reaction (s. weiter unten). Bei Gegenwart einer genügenden Menge von Weinsäure (sowie anderer nichtflüchtiger Säuren, von arseniger Säure, auch von Chloroform) geben Aetzalkalien mit der Lösung eines Kupfersalzes blaue Lösungen. Beim Glühen des Kupferoxydhydrates wird wasserfreies Kupferoxyd erhalten (dies wird zur quantitativen Bestimmung des Kupfers benutzt).

Schwefelkupfer $Cu_4S_3 = 2\,CuS \,.\, Cu_2S$ (s. § 72). Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelkupfer, welches sich an der Luft oxydirt. Unterschwefligsaures Natrium gibt beim Kochen mit einer schwach salzsauren Lösung eines Kupferoxydsalzes ebenfalls Schwefelkupfer (Anwendung zur Analyse s. § 72). Es löst sich in Cyankalium (auch etwas in Schwefelammonium) und in concentrirten Säuren. Saure Lösungen verdünnt man deshalb bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff mit Wasser. Beim Glühen geht dasselbe (unter Ausscheidung von Schwefel) in wasserfreies Kupfersulfür, Cu_2S, über.

Kohlensaures Kupfer. Das basische Salz, $CuCO_3 \,.\, Cu(HO)_2$

wird als blauer Niederschlag bei der Fällung mit kohlensaurem Natrium gebildet, beim Kochen geht es in schwarzes Oxydhydrat über. Es löst sich in Cyankalium. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen ist die Reaction mit den kohlensauren Alkalien anders (s. weiter unten).

Ammoniumverbindungen (s. § 74). Ammoniak und kohlensaures Ammonium geben in Kupfersalzlösungen einen himmelblauen Niederschlag eines basischen Kupfersalzes, welcher sich leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels mit dunkelblauer Farbe unter Bildung einer Ammoniakverbindung löst. Aus schwefelsaurem Kupfer wird $CuSO_4 . 4NH_3 H_2O$, aus Kupferchlorid $CuCl_2 . 4NH_3 . H_2O$ gebildet. Bei Gegenwart von Säuren gibt Ammoniak direct eine blaue Lösung. Bei der Aufsuchung von Kupfer in Spuren, fügt man, um diese Reaction empfindlicher zu machen, die zu untersuchende Lösung tropfenweise zu Ammoniak, welches sich in einem Glase, welches auf weissem Papier steht, befindet. Jeder Tropfen einer kupferhaltigen Lösung erzeugt in dem Glase eine blaue Wolke. Sehr empfindlich ist diese Reaction aber nicht. Die Ammoniakdoppelverbindungen des Kupfers werden durch Aetzkali leicht zersetzt; beim Kochen wird schwarzes Kupferoxydhydrat niedergeschlagen. Cyankalium entfärbt die blaue Lösung (es werden Cyandoppelverbindungen gebildet).

Kupfereisencyanür $Cu_2(FeCy_6)$. Das gelbe Blutlaugensalz $K_4(FeCy_6)$ ist ein empfindliches und characteristisches Reagens; es erzeugt in Kupfersalzlösungen einen rothbraunen Niederschlag von Kupfereisencyanür. In verdünnten Lösungen entsteht nur eine rothe Färbung. Verdünnte Säuren zersetzen diese Verbindung nicht, die Alkalien zersetzen sie (das gelbe Blutlaugensalz kann nicht zur Unterscheidung des Kupfers von den anderen Salzen dieser Gruppe dienen, alle werden durch dieses Reagens gefällt).

Kupferjodür, Cu_2J_2 (Oxydulverbindung). Bei der Einwirkung einer Jodkaliumlösung auf Kupfersalze wird ein weisser Niederschlag von Kupferjodür gebildet, welcher in verdünnten Säuren unlöslich ist. Die Reaction ist durch Ausscheidung von Jod begleitet; die weisse Farbe des Niederschlages ist deshalb nicht sichtbar, denn das Jod ist im Wasser mit brauner Farbe etwas löslich: wenn man tropfenweise unterschwefligsaures Natrium zusetzt, verschwindet die braune Färbung und die weisse Farbe des Niederschlages wird sichtbar:

$$2CuSO_4 + 4KJ_2 = Cu_2J_2 + 2K_2SO_4 + J_2.$$

Kupfercyanür, Cu_2Cy_2, und *Kupferrhodanür*, $Cu_2(CyS)_2$ (Oxydulverbindungen) bilden ebenfalls weisse Niederschläge, die in verdünnten Säuren unlöslich sind und durch Einwirkung von Cyan- oder Rhodankalium auf Kupfersalze bei Gegenwart von schwefliger

Säure gebildet werden. Kupfercyanür löst sich in Cyankalium und bildet das Doppelsalz $K_6 Cu_2 Cy_8$. Dieselbe Verbindung wird durch Lösen von Kupferoxyd, kohlensaurem und Schwefelkupfer in Cyankalium gebildet. Diese Reactionen erklären, warum bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von $K_6 Cu_2 Cy_8$ nicht Schwefelkupfer ausgefällt wird. (Diese Reactionen werden in der qualitativen Analyse zur Aufsuchung des Kupfers und Cadmiums, s. § 74, und auch in der quantitativen Analyse angewendet.)

Flammenfärbung. Kupfersalze (auch metallisches Kupfer und Kupferlegierungen) färben, wenn sie auf einem Platindraht in die nichtleuchtende Flamme gebracht werden, dieselbe grün. Mit Chlorkupfer geht die Reaction am besten und deshalb erhöht man durch Befeuchten mit Salzsäure die Empfindlichkeit der Reaction. Die blaue Färbung der Boraxperle in der äusseren Flamme (die heisse Perle ist grün) ist für Kupfer characteristisch. In der inneren Flamme wird, wenn man Stanniol (gewalztes Zinn) hinzufügt, eine farblose Perle erhalten, die beim Abkühlen roth wird (es tritt Reduction ein).

Cadmium, Cd = 112.

§ 80. Cadmium ist weiss, schmilzt bei 315° und siedet bei ungefähr 860°. Bei der Auflösung in Säuren wird Wasserstoff frei (Unterschied von den anderen Metallen dieser Gruppe): am leichtesten ist es in Salpetersäure löslich. In seinen chemischen Eigenschaften steht es dem Zink nahe.

Reactionen der Cadmiumsalze. *Cadmiumoxyd.* Aetznatron erzeugt in Cadmiumsalzen einen weissen Niederschlag von Oxydhydrat $Cd(HO)_2$, der im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist.

Schwefelcadmium ist gelb (Unterschied von den anderen Schwefelmetallen dieser Gruppe). Es wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium erhalten. Säuren lösen Schwefelcadmium leicht auf; beim Fällen einer sauren Lösung mit Schwefelwassertoff muss man deshalb stark mit Wasser verdünnen. Unterschwefligsaures Natrium gibt in den Lösungen der Cadmiumsalze kein Schwefelcadmium (s. § 72.) Schwefelcadmium ist in Cyankalium unlöslich (Unterschied vom Kupfer — die Anwendung zur Analyse s. § 74). An der Luft ist Schwefelcadmium beständig (es wird zur quantitativen Bestimmung angewendet).

Die Ammoniakverbindungen des Cadmiums entstehen ausschliesslich bei der Einwirkung von Ammoniak, welches in Cadmiumsalzen einen im Ueberschusse löslichen weissen Niederschlag gibt (die Lösung ist farblos). Kohlensaures Ammonium gibt nicht derartige Verbindungen (Unterschied von Kupfer, s. § 74 b).

siumsalze, wenn phosphorsaure Salze dieser Metalle vorhanden waren. Der weitere Gang der Analyse ist wie im vorigen Falle.

Beim Behandeln des Niederschlages mit Aetzkali geht ein Theil des Chroms mit in Lösung. Beim Kochen von $(Al_2)(PO_4)_2$ mit Aetzkali bei Gegenwart einer genügenden Menge von kohlensaurem Baryum, kann dasselbe vollständig zersetzt werden; es wird Aluminiumoxyd und phosphorsaures Baryum gebildet. Phosphorsäure kann deshalb auch nicht in Lösung sein. Chromoxyd bleibt nach dem Kochen mit Aetzkali in der Hauptsache beim Eisenoxyd, und kann die Trennung desselben selbstverständlich so nicht genau sein.

Aufsuchung der Säuren im Schwefelammoniumniederschlage.

§ 67. Wenn die zu Anfang des § angegebenen Merkmale die Gegenwart der Säuren vermuthen lassen, sucht man die Säuren selbst durch specielle Versuche auf, die man mit der salzsauren Lösung des Niederschlages (erhalten bei der Trennung der 3. Untergruppe der III. Gruppe von den beiden ersten, s. § 64) anstellt.

Phosphorsäure. Ein Theil der Lösung wird mit Salpetersäure eingedampft: die Phosphorsäure sucht man mit molybdänsauren Ammonium. s. § 46. c. Bei Gegenwart derselben wird die Analyse nach § 64 und § 47 ausgeführt.

Die übrigen Säuren werden bei den Metalloïden näher betrachtet werden. Der Vollständigkeit wegen erwähnen wir hier die Kennzeichen auch dieser Säuren (die Prüfung geschieht in derselben Lösung).

Kieselsäure. Eindampfen der Lösung bis zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes (bei 100°) einige Zeit und Behandlung mit Salzsäure. Probe mit Phosphorsalz: Kieselskellet (s. II. Abtheilung, Silicium).

Fluorwasserstoffsäure. Die salzsaure Lösung wird mit Ammoniak gefällt; der getrocknete Rückstand wird auf Fluor geprüft (s. II. Abtheilung, Fluor).

Borsäure durch die Reaction der Flammenfärbung, welche grün ist (s. II. Abtheilung, Bor).

3.

Beryllium, Yttrium, Erbium, Ytterbium, Scandium, Zirkonium, Thorium, Cer (Didym, Samarium, Lanthan), Titan, Niob, Tantal, Indium, Gallium, Uran, Thallium.

Wegen ihrer Nichtfällbarkeit durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, und ihrer Fällbarkeit mit Schwefelammonium (als Oxyde oder Schwefelverbindungen) gehören die genannten Elemente zu der III. Gruppe der Metalle.

Die chemischen Eigenschaften dieser Elemente sind ungemein verschieden; sie gehören zu vielen (chemischen) Gruppen von Elementen. Indium, Uran, Thallium, werden durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle niedergeschlagen, in ihren Eigenschaften und Oxydationsstufen

stehen sie dem Aluminium und Eisen in Oxydverbindungen nahe, theilweise auch dem Chrom. Die übrigen Elemente werden durch Schwefelammonium als Oxyde von verschiedener Zusammensetzung niedergeschlagen, theilweise stehen sie den Metallen der Magnesiumgruppe nahe, theils sind sie bis zu gewissem Grade Analoge des Siliciums und Zinns. Wir gruppiren sie soviel als möglich nach der Aehnlichkeit ihrer chemischen Eigenschaften, aber wir vertheilen sie nicht in die drei uns schon bekannten Untergruppen der III. Gruppe. Dies geschieht deshalb, weil diese seltenen Metalle grosse Abweichungen in ihren Eigenschaften zeigen. Sie sind in vielen Beziehungen äusserst ungenügend untersucht und ihr Studium ist deshalb augenblicklich nicht wichtig; dieses rechtfertigt auch ihre Ausschliessung von dem allgemeinen System der Darlegung. Infolge unserer ungenügenden Kenntniss dieser Elemente müssen wir die Methode, die wir bis jetzt verfolgt haben, verändern.

Da es unmöglich ist, die Analyse dieser Elemente in den ausgearbeiteten allgemeinen systematischen Analysengang einzufügen, sowie die Analyse aller ihrer möglichen Mischungen durch eine bestimmte Formel auszudrücken, so werden wir uns, nachdem wir ihre Reactionen kennen gelernt haben, auf die Auseinandersetzung der wenigen Fälle (Analyse von Mineralien, welche die seltneren Metalle enthalten), wo eine solche Analyse bereits realisirt ist beschränken.

Zur besseren Kenntnissnahme theilen wir diese Elemente in einige Untergruppen. Schwefelammonium fällt als Oxyde (unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff) von verschieden atomiger Zusammensetzung: Beryllium, Yttrium (Erbium), Zirkonium, Thorium, Cer (Lanthan, Didym), Titan, Tantal, Niob. Zur Eintheilung dieser Metalle in Untergruppen benutzen wir die verschiedenen chemischen Eigenschaften der Sauerstoffverbindungen und die untrennbar mit ihnen verbundenen analytischen Methoden. Es muss indessen hinzugefügt werden, dass es wegen der Aehnlichkeit der einzelnen Metalle unmöglich ist, eine strenge Classification durchzuführen. 1) Titan, Tantal, Niobium geben die Oxyde TiO_2, TaO_5 und Nb_2O_5, welche Titan-, Tantal-, Niobsäure heissen. — Der Name sagt an, dass diese nicht basischen Oxyde nicht fähig sind (richtiger gesagt, in geringem Grade fähig sind) Salze mit anderen Säuren, z. B. Schwefelsäure, zu geben. Die Oxyde der übrigen Metalle sind Basen, welche mit Säuren Salze geben. Dieser angegebene Unterschied in den Eigenschaften wird bei der Analyse angewendet: Mineralien, welche diese Metalle enthalten, werden bei ihrer Analyse mit Schwefelsäure (oder saurem schwefelsaurem Kalium) oder mit Fluorwasserstoffsäure (oder mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium $KHFl_2$) behandelt. Im ersteren Falle werden die wenig basischen Oxyde des Ta und Nb nicht gelöst (Titan löst sich, s. weiter unten); die übrigen bilden lösliche schwefelsaure Salze. Im zweiten Falle werden die Fluormetalle, welche den basischen Oxyden entsprechen (ausser Zirkonium) nicht gelöst, aber Titan, Tantal, Niob werden entweder als Fluormetalle oder als Fluorkalium-Doppelsalze TiK_2Fl_6, TaK_2Fl_7, $NbOK_2Fl_6$ gelöst. Durch Einwirkung von Aetz- oder kohlensauren Alkalien gehen Ti, Ta, Nb in Lösung, die anderen bleiben als kohlensaure Salze (ausser Zirkonium) zurück. Auf Grund des oben gesagten werden Titan, Tantal, Niob als besondere Untergruppe ausgeschieden. Die rückständigen basischen Oxyde sind besonders durch die Bildung der schwefelsauren Kaliumdoppelsalze characterisirt; neutrales schwefelsaures Kalium ist das bei der Analyse derselben gebräuchliche Reagens. Lösliche Doppelsalze ge-

ben 2) Beryllium, Yttrium (Erbium); unlösliche Doppelsalze 3) Zirkonium, Thorium, Cer (Lanthan, Didym). Schliesslich werden 4) Uran, Indium, Thallium, durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt.

Beryllium, Be = 9,1.

§ 68. Beryllium findet sich in wenigen Mineralien, z. B. Phenakit, Beryll, Euklas. Die Berylliumsalze stehen in ihren Eigenschaften den Magnesiumsalzen nahe. Chlorberyllium ist sublimirbar, färbt dabei die farblose Flamme und gibt ein characteristisches Spectrum, welches eine rothe und grüne glänzende Linie enthält.

Reactionen der Berylliumsalze. Das Oxydhydrat des Berylliums $Be(HO)_2$, bildet einen flockigen weissen Niederschlag und wird durch Einwirkung von Aetzkali, Ammoniak, Schwefelammonium, kohlensaurem Baryum auf Berylliumsalzlösungen erhalten. In Aetzkali ist das Oxydhydrat löslich; aus dieser Lösung wird es schon beim Kochen (aus verdünnter Lösung) und auch durch Chlorammonium niedergeschlagen. Bei längerem Kochen mit Chlorammonium löst es sich, indem Chlorberyllium gebildet wird. Weinsäure hindert die Fällung mit Aetzkali. Wasserfreies Berylliumoxyd ist in Säuren schwer löslich, leicht beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium, in Aetzkali ist es unlöslich.

Das kohlensaure Salz $BeCO_3$ wird durch Einwirkung von kohlensauren Natrium oder kohlensaurem Ammonium als gallertartiger weisser Niederschlag erhalten; in einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels ist es löslich, wird aber beim Kochen wieder ausgeschieden. Kohlensaures Baryum fällt Beryllsalze nicht in der Kälte, beim Erwärmen findet vollständige Fällung statt.

Die Unterscheidungsmerkmale sind — die Nichtfällbarkeit durch Oxalsäure, oxalsaures Beryllium ist löslich, und durch neutrales schwefelsaures Kalium, das Doppelsalz $K_2Be(SO_4)_2$ ist löslich.

Analyse des Berylls (Aluminium- und Berylliumsilicat). Das Silicat wird mit kohlensaurem Natriumkalium geschmolzen, wodurch die Kieselsäure abgetrennt wird (s. II. Abtheilung). Aus der Lösung fällt man mit überschüssigem kohlensaurem Ammonium Thonerde; die Fällung mit kohlensaurem Ammonium muss einige Male ausgeführt werden (die Methode ist nicht vollkommen genau). Nach dem Filtriren und der Entfernung der Ammoniumsalze durch Kochen, wird das Beryllium mit Ammoniak gefällt, getrocknet und gewogen.

Yttrium, Ytterbium, Scandium Cer, Lanthan, Didym, Samarium,
Yt = 89,55; Yb = 173; Sc = 44; Ce = 142; La = 138; Di = 142; Sm = 150.

Die zu dieser Gruppe gehörigen Metalle begleiten sich fast immer untereinander. Die angenommenen Atomgewichte und die mit diesen zusammenhängende atomistische Zusammensetzung der Verbindungen sind auf den Vorschlag von Mendelejeff, dessen Angaben durch die Arbeiten von Cleve, Jolin u. a. bestätigt worden sind, angenommen worden. Das Atomgewicht des Lanthans und die Zusammensetzung des Oxydes desselben weicht von dem von Mendelejeff vorgeschlagenen ab: sie sind nach den Untersuchungen von Cleve angenommen worden.

Die atomistische Zusammensetzung der Oxyde dieser Metalle wird durch die allgemeine Formel R_2O_3 ausgedrückt. Bei der Analyse werden die characteristischen Eigenschaften der Doppelverbindungen der schwe-

felsauren Salze mit denen der Alkalimetalle benutzt: Yttrium und Erbium geben leicht lösliche Salze Von den genannten Metallen sind auch die ameisensauren Salze leicht löslich, während die des Cers, Lanthans, Didyms schwer löslich sind. Alle Metalle geben unlösliche oxalsaure Salze. Erbium und Didym werden durch ihr Absorptionsspectrum gut characterisirt. Im Allgemeinen werden alle diese Metalle qualitativ am besten mit dem Spectroscop, wie in § 136 angegeben ist, erkannt.

Yttrium. Yttrium findet sich in den Mineralien: Gadolinith, Orthit, Yttrotantalit u. a. Die Yttriumsalze färben die Flamme nicht (Chloryttrium ist nicht flüchtig). Die Salzlösungen geben kein Absorptionsspectrum (s. Erbium). Die in der Kälte gesättigte Lösung des schwefelsauren Salzes gibt beim Erwärmen auf 40° einen Niederschlag. Chloryttrium gibt ein characteristisches Funkenspectrum (s. § 136).

Reactionen der Yttriumsalze. Yttriumoxydhydrat $Yt(HO)_3$ wird als weisser voluminöser Niederschlag durch Einwirkung von Aetzkali, Ammoniak und Schwefelammonium erhalten; im Ueberschusse dieser Fällungsmittel ist er nicht löslich (eine grössere Menge von Chlorammonium hindert die Reaction, Yttriumoxyd macht aus Chlorammonium Ammoniak frei, indem sich Chloryttrium bildet). Weinsäure hindert die Fällung mit Kali nicht. Wasserhaltiges und wasserfreies Yttriumoxyd lösen sich leicht in Säuren.

Kohlensaures Yttrium $Yt_2(CO_3)_3$. Kohlensaures Kalium und Ammonium geben einen weissen, in grossem Ueberschuss der Fällungsmittel löslichen Niederschlag. Beim Kochen einer solchen kohlensauren Ammoniumlösung wird Yttriumoxyd ausgeschieden: bei Gegenwart von Chlorammonium tritt keine Fällung ein, da Ammoniak frei und lösliches Chloryttrium gebildet wird. Kohlensaures Baryum fällt in der Kälte.

Oxalsaures Yttrium, $Yt_2(C_2O_4)_3$. Oxalsäure gibt einen weissen, im Ueberschuss von Oxalsäure und oxalsauren Ammonium unlöslichen Niederschlag.

Fluoryttrium, $YtFl_3$. Fluorwasserstoff gibt einen im Ueberschuss nichtlöslichen gallertartigen Niederschlag von Fluoryttrium, der sich beim Erwärmen in ein weisses Pulver verwandelt. Die Unterscheidungsmerkmale des Yttriums sind zu Anfang dieses Paragraphen angegeben.

Analyse des Gadoliniths (Silicat von Yt, Be, Fe, Mn, Ce, La). Das Silicat wird mit Königswasser zersetzt. Oxalsaures Ammonium fällt aus der neutralisirten Lösung (nach der Entfernung der Kieselsäure) bei Gegenwart von Ammoniak und Chlorammonium die unlöslichen oxalsauren Salze von Yt, Ce, La. Be, Fe, Mn bleiben als oxalsaure Salze in Lösung. Die Trennung des Yttriums von Cer und Lanthan geschieht durch Behandlung mit schwefelsauren Kalium (s. bei Cer). Aus der Lösung des schwefelsauren Kaliumdoppelsalzes wird das Yttriumoxyd mit Ammoniak gefällt; die Bestimmung des Yttriums geschieht als Oxyd.

Erbium, Terbium, Ytterbium und **Scandium** finden sich zusammen mit Yttrium in den beim Yttrium aufgeführten Mineralien. Die Eigenschaften der Erbiumsalze sind denen der Yttriumsalze sehr ähnlich, die Salze des Erbiums sind grösstentheils rosa gefärbt. Bunsen (welcher die Existenz des Terbiums verneint) gibt für die Salze des Erbiums als characteristisches Merkmal ein Absorptionsspectrum, welches durch Untersuchung der durch eine Lösung gegangenen Strahlen erhalten wird. Die Absorptionslinien haben folgende Plätze: α 71—74, β 64,5—65,5, γ 32,6—38, δ 85—91 (die Bedeutung dieser Zahlen ist in § 136 erklärt). Marignac hat indessen gezeigt, dass das Erbiumoxyd von Bunsen nicht nur diese Verbindung (von rosenrother Farbe) deren Salze das oben an-

geführte Absorbtionsspectrum geben, sondern noch das gelbe Terbiumoxyd, sowie Ytterbiumoxyd enthält. In demselben Oxyd von Bunsen fanden Nilson und Cleve Verbindungen des neuen Metalles Scandium (Atomgewicht = 44) dessen salpetersaures Salz leicht zersetzbar ist und dessen schwefelsaures Salz $Sc_2(SO_4)_3 . 3K_2SO_4$ unlöslich in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kalium ist (das nämliche Salz von Ytterbium ist darin leicht löslich.)

§ 69. **Cer, Lanthan, Didym.** Cer und dessen Begleiter Lanthan und Didym finden sich hauptsächlich im Cerit und Orthit (Silicate dieser Metalle).

Cer. Vom Cer sind zwei Sauerstoffverbindungen bekannt, Oxydul Ce_2O_3 und Oxyd CeO_2, ersteres geht beim Glühen in letzteres über. Von den Cersalzen sind zwei Arten bekannt: Oxydulsalze und Oxydsalze, welche in der Mehrzahl der Fälle wenig beständig sind.

Reactionen der Ceroxydulsalze. Die Oxydulsalze sind von den Cersalzen die beständigsten. Cerchlorür ist nicht flüchtig (Unterschied von Zirkonium, Beryllium, Thorium).

Ceroxydul wird als das Hydrat $Ce(HO)_3$ durch Aetzalkalien und Schwefelammonium als gelblicher Niederschlag ausgefällt, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich ist und sich an der Luft gelb färbt (in Folge der Oxydation). Beim Glühen wird er pommeranzengelb, beim Abkühlen aber wieder hellgelb. Ammoniak fällt basische Salze. Weinsäure hindert die Fällung mit den Alkalien und Ammoniak (Unterschied von Yttrium).

Das kohlensaure Salz ist ein weisser Niederschlag, der im Ueberschuss von kohlensaurem Kalium oder Natrium löslich ist. Kohlensaures Baryum fällt langsam, aber vollständig, Ceroxydulsalzlösungen.

Das schwefelsaure Doppelsalz, $K_3Ce(SO_4)_3$ wird durch Fällen mit einer gesättigten Lösung von neutralem schwefelsaurem Kalium als weisser Niederschlag erhalten. Dieses Doppelsalz ist in Wasser schwer löslich, und löst sich in einer Lösung von schwefelsaurem Kalium gar nicht auf.

Das oxalsaure Salz, $Ce_2(C_2O_4)_3$ bildet einen weissen, in überschüssiger Oxalsäure unlöslichen, in Mineralsäuren schwer löslichen Niederschlag. In einer kochenden Lösung von oxalsaurem Ammonium ist es löslich, scheidet sich aber beim Verdünnen mit Wasser in der Kälte wieder aus.

Das ameisensaure Salz stellt einen weissen Niederschlag dar und ist in Wasser schwer löslich.

Ceroxydsalze. Wenn man in Ceroxydulsalzlösungen bei Gegenwart von essigsaurem Natrium, unter Erwärmen Chlor einleitet oder mit unterchlorigsaurem Natrium behandelt, wird alles Cer als gelbes Oxydhydrat gefällt.

Das salpetersaure Salz wird beim Kochen des salpetersauren Ceroxydules mit Mennige und Salpetersäure gebildet: die Lösung wird gelb (eine empfindliche Reaction auf Cer). Wasserfreies Ceroxyd CeO_2 wird durch Glühen von oxalsaurem Ceroxydul an der Luft gebildet. Es ist eine schwache Base, zersetzt Chlorwasserstoffsäure, indem Chlor frei wird und geht dabei selbst in Oxydulsalz über (Bunsen gründet auf diese Eigenschaft eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Cers — die Menge des ausgeschiedenen Chlors wird volumetrisch bestimmt, s. II. Abtheilung Halogene). Es sind nur die schwefelsauren und salpetersauren Salze als Doppelsalze mit NH_4, Mg bekannt. Die Reactionen der Oxydsalze sind nicht untersucht; bei der Analyse werden diese Verbindungen in die Oxydulverbindungen übergeführt.

Lanthan und **Didym** sind in hohem Grade dem Cer ähnlich. Es sind nur die Salze des Lanthanoxydes, und eine Oxydationsstufe bekannt.

Reactionen der Lanthanoxydsalze. Lanthanoxyd und das Hydrat $La(HO)_3$ ist ein weisses Pulver.

Das Doppelsalz mit schwefelsaurem Kalium, $K_8La_2(SO_4)_7$ ist in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kalium unlöslich.

Das oxalsaure Salz, $La_2(C_2O_4)_3$ ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver.

Das ameisensaure Salz, $La(CHO_2)_3$ ist ein weisser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Die gelösten Lanthansalze zeigen kein Absorptionsspectrum.

Didym gibt eine Oxydationsstufe, die in ihren Eigenschaften denen des Lanthans und Cers ähnlich ist. Am meisten characteristisch ist die Eigenschaft der Didymsalzlösungen ein Absorptionsspectrum zu geben, am characteristischsten sind die Linien 49—54,5; 55—56; 69—74; 77—78 (die Erklärung der Ziffern, s. § 136).

Reactionen der Didymoxydsalze. Das Doppelsalz mit schwefelsaurem Kalium $K_3Di(SO_4)_3$ ist ein röthliches, krystallinisches Pulver, es ist in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kalium vollkommen unlöslich.

Das oxalsaure Salz, $Di_2(C_2O_4)_3$ ist in Wasser schwer löslich, löst sich aber in oxalsaurem Kalium beim Erwärmen.

Das ameisensaure Salz, $Di(CHO_2)_3$ ist ein rothes krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Im Didymoxyd aus Samarskit bereitet findet sich Samariumoxyd Sm_2O_3, welches durch partielle Fällung mit sehr verdünntem Ammoniak vom Didymoxyd getrennt werden kann.

Analyse des Cerits (Silicat von Ce, La, Di). Das Mineral wird mit Schwefelsäure so lange erhitzt, bis eine trockne Masse erhalten wird, welche man mit Wasser und dann mit Salpetersäure behandelt (Entfernung von Kieselsäure). Cer, Lanthan, Didym werden durch eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kalium gefällt (schwefelsaures Natrium ist für diesen Zweck noch besser); der Niederschlag wird mit derselben Lösung gewaschen. Eine genau Methode zu ihrer Trennung gibt es nicht; eine annähernde Trennung wird erreicht, wenn man die schwefelsauren Doppelsalze in Salzsäure löst, mit Aetzkali fällt, und mit Chlor behandelt (s. weiter oben beim Cer). Eine ungefähre Trennung wird auch schon durch Glühen der salpetersauren Salze (bei 400°) erreicht. Bunsen schlägt, indem er von den schwefelsauren Salzen ausgeht, die indirecte Methode der Bestimmung des Cers, Didyms und Lanthans vor, gerade so, wie bei Erbium angegeben wurde (die Analyse des Gadoliniths § 68 wird ebenso ausgeführt). Die Darstellung der reinen Verbindungen dieser Metalle kann hier nicht betrachtet werden.

Thorium, Th = 232,5.

Thorium findet sich in den sehr seltenen Mineralien Thorit und Monacit (Silicate dieses Metalles). Thorium gibt nur eine Oxydationsstufe. Die Thoriumsalze sind vollkommen beständig, Chlorthorium ist nicht flüchtig (sublimirbar); das schwefelsaure Salz $Th(SO_4)_2 + 2H_2O$ fällt beim Kochen oder beim schwachen Erwärmen einer kalt bereiteten Lösung von wasserfreiem schwefelsaurem Thorium $Th(SO_4)_2 + 9H_2O$.

Reactionen der Thoriumsalze. Thoriumoxyd ThO_2. Aetzalkalien, Ammoniak, Schwefelammonium geben im Ueberschuss des Fällungsmittels

unlösliches weisses Thoriumoxydhydrat. Kohlensaures Baryum fällt Thoriumoxyd in der Kälte. Das Hydrat löst sich leicht in Säuren. Das wasserfreie Oxyd ist in Säuren unlöslich.

Das kohlensaure Salz wird durch kohlensaures Kalium und Ammonium gefällt, im Ueberschuss nicht concentrirter Lösungen ist es löslich (beim Erwärmen wird es ausgeschieden).

Das schwefelsaure Kaliumdoppelsalz, $K_4Th(SO_4)_4$ wird durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von neutralem schwefelsaurem Kalium erhalten. Die Fällung geschieht langsam, aber vollständig; der Niederschlag löst sich nicht in Mineralsäuren.

Das oxalsaure Salz, $Th(C_2O_4)_2$ wird durch Oxalsäure gefällt, es löst sich nicht im Ueberschusse des Fällungsmittels, ebenso nicht in verdünnten Mineralsäuren und oxalsaurem Ammonium. In essigsaurem Ammonium ist es bei Gegenwart von freier Essigsäure löslich.

Fluorthorium, $ThFl_4$. Fluorwasserstoffsäure fällt einen gallertartigen Niederschlag, der krystallinisch wird. Thorium gibt das unlösliche Kaliumdoppelsalz K_2ThFl_6.

Unterschwefligsaures Natrium fällt Thoriumsalzlösungen nicht vollständig.

Analyse des Thorits (Silicat des Thoriums). Das Silicat wird mit Salzsäure zersetzt und zur Trockne verdampft (Entfernung der Kieselsäure). Die Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, stark eingedampft und mit einer concentrirten Lösung (beim Kochen gesättigten) von schwefelsaurem Kalium gefällt. Nachdem der Niederschlag mit derselben Lösung ausgewaschen worden ist, wird er in Wasser gelöst, und das Thoriumoxyd mit Aetzkali gefällt, und gewogen.

Zirkonium, $Zr = 89,5$.

Zirkonium findet sich hauptsächlich in dem Mineral Zirkon (Zirkoniumsilicat). Zirkonium hat nur eine Oxydationsstufe, das Oxyd ZrO_2; in seinen Eigenschaften ist das Metall dem Silicium und Titan ähnlich. Das Zirkoniumoxyd gibt mit Säuren Salze. Das schwefelsaure Salz ist schwer löslich; Chlorzirkonium $ZrCl_4$ ist flüchtig; Fluorzirkonium ist in Wasser löslich (Unterschied von Thorium) und gibt mit Fluorkalium ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz K_2ZrFl_6. Auf der anderen Seite verdrängt das Zirkoniumoxyd beim Glühen mit kohlensaurem Natrium Kohlensäure, und gibt eine in Wasser schwer lösliche Natriumverbindung. Die Zusammensetzung ist verschieden, die einfachste Verbindung Na_4ZrO_4 wird bei Einwirkung von überschüssigem kohlensaurem Natrium erhalten.

Reactionen der Zirkoniumsalze. Zirkoniumoxydhydrat wird durch Aetzalkalien, Ammoniak und Schwefelammonium gefällt; im Ueberschuss von Aetzalkali (Unterschied von Aluminium und Beryllium) und in Chlorammonium ist es beim Kochen nicht löslich. Das in der Kälte erhaltene Oxydhydrat ist in Säuren leicht löslich; das in der Wärme erhaltene und das geglühte Oxyd ist sehr schwer löslich (zur Lösung desselben nimmt man 2 Thl. concentrirte Schwefelsäure auf 1 Thl. Wasser.

Das kohlensaure Salz ist durch seine Löslichkeit in kohlensaurem Ammonium characterisirt; aus dieser Lösung wird es beim Kochen wieder abgeschieden.

Das schwefelsaure Kaliumdoppelsalz, $K_4Zr(SO_4)_4$, wird durch Einwirkung von neutralem, schwefelsaurem Kalium erhalten; im Ueberschuss

desselben ist es unlöslich, löst sich aber in der Kälte in Chlorwasserstoffsäure (Unterschied von Th, Ce, — das in der Wärme gefällte Salz ist sogar in Salzsäure unlöslich).

Das oxalsaure Salz wird durch Oxalsäure gefällt, ist unlöslich in überschüssiger Oxalsäure, aber löslich in Salzsäure, ebenso in oxalsaurem Ammonium (Unterschied von Thorium).

Unterschwefligsaures Natrium gibt in Zirkoniumsalzen einen Niederschlag.

Analyse des Zirkons. Der Zirkon (welcher vorher geglüht wird) wird mit kohlensaurem Natrium zusammen geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser, welches die Natriumverbindung des Zirkoniums (und Kieselsäure) nicht löst, behandelt. Salzsäure löst dieselbe (Kieselsäure wird nicht gelöst und wird dadurch entfernt), aus der Lösung wird das Zirkonoxyd mit Ammoniak gefällt und gewogen. Vom Eisenoxyd wird das Zirkonium durch Fällen, entweder mit Oxalsäure oder mit unterschwefligsaurem Natrium, getrennt.

Titan, Niobium, Tantal.
$Ti = 48$, $Nb = 94$, $Ta = 182$.

§ 70. Titan, Niob, Tantal sind in vielen Beziehungen von den bisher beschriebenen Metallen verschieden. Die höheren Oxydationsstufen dieser Metalle sind Säuren. Um die Verbindungen dieser Metalle in Lösungen zu bekommen, schmilzt man sie mit kohlensaurem Kalium oder Natrium — dabei werden die Alkalisalze der Titan-, Tantal- und Niobsäure gebildet. Auf die Fähigkeit dieser Metalle, sich mit Fluorkalium unter Bildung löslicher Doppelsalze zu verbinden, ist noch eine andere Methode der Analyse gegründet: das Schmelzen mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium gehen sie nicht in Lösung (ausser der Titansäure).

Titan findet sich in der Natur als Titansäure, TiO_2 (Rutil, Anatas), und deren Salze (Titanit). Das Titaneisen, $FeTiO_3$, ist isomorph mit Chromeisenstein. Das Titan ist fast das einzige Metall, welches sich beim Erwärmen an der Luft mit dem Stickstoff verbindet. Es bildet zwei Oxydationsstufen, TiO_3 und TiO_2. Chlortitan, $TiCl_4$, ist eine bei 136° siedende Flüssigkeit, welche sich bei vorsichtigem Wasserzusatz in demselben löst, sich aber bald unter Bildung von Titansäure zersetzt. Rammelsberg nimmt die Existenz zweier Hydrate der Titansäure an, die denen der Zinnsäure ähnlich sind. Das erste bildet sich aus dem Titanchlorür, das zweite wird bei der Fällung mit Ammoniak aus dem Schmelzprodukte der Titansäure mit saurem schwefelsaurem Kalium erhalten.

Reactionen der Titansäuresalze. Die Titansäure gibt sowohl mit Säuren als auch mit Basen Verbindungen: beide Reihen von Verbindungen sind nicht beständig. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Kalium bildet die Titansäure ein Kaliumsalz, welches unlöslich in Wasser, aber (unter Zersetzung) in Säuren löslich ist. Auf diese Weise werden die Salze der Titansäure und der anderen Säuren (z. B. der Schwefelsäure u. a.) in Lösung erhalten; dieselben Salze werden auch durch Lösen von Titansäurehydrat in Säuren, oder durch Schmelzen von wasserfreier Säure (welche mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure in Säure unlöslich ist) mit saurem schwefelsaurem Kalium gebildet. In Lösung sind diese Salze nur in der Kälte beständig, beim Erwärmen, besser noch beim Kochen, tritt eine vollständige Ausscheidung von Titansäure (Metatitansäure) ein; diese Varietät der Titansäure ist in Säuren unlöslich. Alle Varietäten der Titansäure, auch die wasserfreie Titansäure, lösen

sich in Fluorwasserstoffsäure; beim Schmelzen mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium wird das schwerlösliche (in 96 Thl. Wasser) Doppelsalz, K_2TiFl_6, gebildet. Wir betrachten die Reactionen der Lösungen der Titansäure in Säuren.

Aetzkali, Ammoniak, Schwefelammonium, kohlensaures Baryum fällen weisses, gallertartiges Titansäurehydrat; Ueberschuss des Fällungsmittels löst es nicht auf. Weinsäure hindert die Fällung. Beim Kochen (auch bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natrium) wird alle Titansäure aus der sauren Lösung abgeschieden.

Phosphorsaures Natrium fällt aus einer Lösung von Titansäure in Salzsäure einen weissen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von phosphorsaurem Titan $(TiO)HPO_4$.

Zink (oder Zinn) gibt bei der Einwirkung auf eine saure Lösung von Titansäure, sogar bei Gegenwart von Fluorwasserstoffsäure (Unterschied von Niob) eine violette oder blaue Lösung (Bildung von Ti_3O_5). Die blaue Lösung gibt auf Zusatz von Aetzkali einen blauen Niederschlag (Titanoxydhydrat?). Die Reduction der Titansäure mit Zink und umgekehrt die Ueberführung des Titanoxydes mittelst Chamäleon in Titansäure kann als quantitative Bestimmung des Titans bei Gegenwart von Zirkonium angewendet werden.

Analyse des Rutils, Titaneisens u. a. Das Mineral wird mit saurem schwefelsaurem Kalium (6 Gewichtstheile) geschmolzen. Das Schmelzen muss anfangs sehr vorsichtig geschehen, erst gegen das Ende (nachdem das Schäumen vorüber ist), erhitzt man stärker. Die Schmelze wird in kaltem Wasser gelöst und die Titansäure durch Kochen gefällt (bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natrium oder Essigsäure, zur Trennung vom Eisen). Die Titansäure wird geglüht und gewogen. Die Trennung von Kieselsäure (z. B. im Titanit) geschieht am besten durch Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure (Bestimmung der Kieselsäure aus der Differenz s. II. Abtheilung, Silicium).

Tantal. Tantal findet sich (zusammen mit Niob) in den seltenen Mineralien Columbit, Tantalit (Tantal- und Niobsilicat). Das Tantal gibt mit Sauerstoff eine gut bekannte Verbindung, die Tantalsäure, Ta_2O_5 (durch Wasserstoff nicht reducirbar). Chlortantal schmilzt bei 213°, siedet bei 242° und wird durch Wasser vollständig zersetzt.

Reactionen der Tantalsäure. Die Tantalsäure tritt mit Säuren und mit Basen in Verbindung. Beim Schmelzen mit Aetznatron wird das Natriumsalz, $TaNaO_3$, erhalten, welches in Aetznatron unlöslich ist; nach Entfernung des Aetznatrons ist es in Wasser löslich. Das Hydrat der Tantalsäure, TaH_3O_4, löst sich nicht in Salzsäure und Schwefelsäure, wohl aber in Fluorwasserstoffsäure; diese Lösung gibt mit Fluorkalium die besonders bei Gegenwart von Fluorwasserstoffsäure schwerlösliche (200 Thl. Wasser) Verbindung K_2TaFl_7. Behufs Lösung der wasserfreien Tantalsäure schmilzt man dieselbe mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium oder saurem schwefelsaurem Kalium; im letzteren Falle bleibt sie als unlösliches schwefelsaures Salz (beim Glühen desselben in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammonium wird reine Tantalsäure erhalten). Beim Fällen des tantalsauren Natriums mit Salzsäure wird ein weisser Niederschlag gebildet, der sich im Ueberschusse löst (Schwefelsäure und andere Säuren geben im Ueberschusse unlösliches Hydrat). Jene Lösung zeigt folgende Reactionen: Ammoniak und Schwefelammonium fällen entweder das Hydrat TaH_3O_4 oder tantalsaures Ammonium; Weinsäure verhindert die Fällung. Zink reducirt nicht in saurer Lö-

sung (eine schwache, blaue Färbung verschwindet sehr schnell), wodurch Tantal von Niob und Titan unterschieden wird.

Niob findet sich (zusammen mit Tantal) im Columbit, Samarskit, Eschinit u. a. Niob geht mit dem Sauerstoff mehrere Verbindungen ein: die höchste, Nb_2O_5, ist die Niobsäure (wird durch Wasserstoff zu schwarzem Ueberoxyd, NbO_2, reducirt). Chlorniob, $NbCl_5$, siedet bei 240° (schmilzt bei 194°), bekannt ist auch das Oxychlorid $NbOCl_3$.

Reactionen der Niobsäure. Die Niobsäure verbindet sich ebenfalls sowohl mit Säuren als mit Basen. Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien bildet sie Salze (die Alkalisalze sind in Aetzalkalilösungen unlöslich). Schwefelsäure und Salzsäure geben Niederschläge von Niobsäurehydrat, welches in einem grossen Ueberschusse der genannten Fällungsmittel löslich ist. Wasserfreie Niobsäure und die Mineralien werden mit saurem schwefelsaurem Kalium geschmolzen, beim Ausziehen mit Wasser bleibt die Niobsäure (als schwefelsaures Salz?) unlöslich zurück. Fluorwasserstoff-Fluorkalium gibt beim Schmelzen ein sehr leich lösliches (in 12 Thl. Wasser) Doppelsalz, K_2NbFl_7. Bei der Reduction mit Zink in saurer Lösung entsteht eine blaue Färbung, welche in braun übergeht.

Analyse der Columbite und Tantalite. Das Schmelzen geschieht mit saurem schwefelsaurem Kalium so lange, bis das Mineral sich in demselben völlig gelöst hat. Die erhaltene Masse wird längere Zeit mit Wasser gekocht, Niobsäure bleibt als Niederschlag zurück (gewöhnlich enthält dieselbe noch geringe Mengen von Eisenoxyd, bisweilen Zinn, Wolframsäure). Man reinigt sie durch Behandeln mit Schwefelammonium auf dem Filter (Zinnoxyd und Wolframsäure werden gelöst, Eisen geht in Schwefeleisen über). Nach dem Waschen mit Wasser wird der Niederschlag auf dem Filter mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt (zur Entfernung des Schwefeleisens). Die Niobsäure wird vor dem Wägen mit kohlensaurem Ammonium geglüht. Eine Methode zur quantitativen Trennung des Niobs vom Tantal ist nicht bekannt. Eine annähernde Trennung des Tantals vom Niob erreicht man nach Marignac durch Lösen in Fluorwasserstoffsäure, Zufügen von Fluorkalium und Auskrystallisiren der Fluordoppelsalze (Marignac schlägt als beste Methode der Analyse dieser Mineralien vor, mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium zu schmelzen; die Schmelze wird mit Wasser und Fluorwasserstoffsäure ausgezogen). Eine andere Methode zur ungefähren Trennung des Titans vom Niob, von Marignac vorgeschlagen, besteht darin, dass man die Niobsäure (unreine) mit einer bestimmten Menge kohlensaurem Natrium schmilzt. Die Tantal- und Niobsäure bilden leichter lösliche Natriumsalze. Die Titansäure geht schwer eine Verbindung ein. Wenn man die Schmelze mit Wasser behandelt, behält man die Hauptmasse der Titansäure (zusammen mit etwas Tantal- und Niobsäure) im Rückstande. Die Reduction der Titansäure mit Zink (sie muss als Fluorverbindung geschehen, dann wird die Niobsäure nicht reducirt) und Titration mit Chamäleon bildet eine Trennungsmethode, die, obgleich nur annähernd, doch besser als die vorhergehende ist.

Uran, Indium, Gallium, Thallium.
$Ur = 240$, $In = 113$, $Ga = 69$, $Tl = 204$.

§ 71. Schwefelammonium fällt aus den Lösungen dieser Metalle Schwefelverbindungen. Bei dieser Reaction verhalten sich diese Metalle analog dem Eisen: Schwefelammonium fällt die niederen Schwefelverbindungen, Tl_2S, InS und UrO_2S, welche in Säuren leicht löslich sind.

Die höheren Oxydationsstufen, Tl_2O_3, In_2O_3, UrO_2, werden bei dieser Reaction reducirt (wie die Eisenverbindungen). Die höheren Schwefelverbindungen, Tl_2S_3, In_2S_3, werden durch Wasser zersetzt. Vom Indium und Uran sind fast nur die Salze der Oxyde In_2O_3 und UrO_3 bekannt; Thallium gibt ausser den Salzen des Oxydes Tl_2O_3 noch beständige Salze des Oxyduls Tl_2O. Kohlensaures Baryum fällt Oxydsalze.

Uran. Uran findet sich in der Natur hauptsächlich als Uranpecherz. Mit dem Sauerstoff verbindet sich das Uran in mehreren Verhältnissen.[1] Die hauptsächlichsten Verbindungen sind: Uranoxydul, UrO_2, Uranoxyd, UrO_3, intermediäres Oxyd, Ur_3O_8. Das Oxydul und Oxyd treten mit Säuren in Verbindung und geben Salze; die Oxydulsalze gehen bei der Einwirkung von Sauerstoff, Chlor u. a. in Oxydsalze über. In den Oxydverbindungen findet sich das Uran als zusammengesetzte Gruppe, UrO_2 (Uranil): Das Oxydhydrat ist z. B. $UrO_2(HO)$, das schwefelsaure Salz UrO_2SO_4 u. s. w.; ausserdem sind zahlreiche Doppelsalze bekannt; die Oxydsalze gehen durch Reduction in Oxydulsalze über. Das Uranoxydhydrat tritt auch mit den Metalloxyden in Verbindung (Uranate), als Beispiel derselben kann die Kaliumverbindung $K_2Ur_2O_7$ dienen.

Reactionen der Uranoxydulsalze. Alkalien und Ammoniak geben einen voluminösen hellgrünen Niederschlag von Uranoxydulhydrat, welches allmählich an der Luft in gelbes Uranat übergeht.

Alkalicarbonate sowie Ammoniumcarbonat geben einen hellgrünen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Ferrocyankalium gibt einen gelbgrünen durch Oxydation rothbraun werdenden Niederschlag.

Schwefelammonium gibt einen hellgrünen, schnell dunkelbraun werdenden Niederschlag.

Baryumcarbonat fällt in der Kälte vollständig.

Weinsäure verhindert das Entstehen der angeführten Niederschläge.

Reactionen der Uranoxydsalze. Das Uranoxysulfid, $UrO_2S + H_2O$, wird durch Einwirkung von Schwefelammonium erhalten: dunkelbrauner Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels etwas löslich (in Mehrfach-Schwefelammonium ist er unlöslich); beim Kochen der Lösung wird Uranoxyd ausgeschieden. Schwefelwasserstoff erzeugt keinen Niederschlag.

Uranate. Aetzalkalien und Ammoniak geben gelbe, im Ueberschusse unlösliche Niederschläge von $K_2Ur_2O_7$ oder $(NH_4)_2Ur_2O_7$.

Kohlensaures Salz. Kohlensaures und doppeltkohlensaures Kalium geben einen gelben Niederschlag des kohlensauren Doppelsalzes $UrO_2K_4(CO_3)_3$, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist (ebenso in kohlensaurem Natrium und Ammonium). Aetzkali scheidet aus dieser Lösung Oxydhydrat $UrO_2(HO)_2$ aus. Kohlensaures Baryum fällt die Uransalze in der Kälte vollständig.

Phosphorsaures Salz s. § 65.

Uraneisencyanür. Gelbes Blutlaugensalz gibt einen fast schwarzen Niederschlag. Die Reaction ist sehr empfindlich.

Die Uransalze sind durch ihr Verhalten zu Phosphorsalz und Borax characterisirt. In der Oxydationsflamme erhält man eine gelbe, beim

[1]) Das Atomgewicht des Urans wird nach den Untersuchungen D. J. Mendelejeff's $= 240$ angenommen. Nach dem früheren Atomgewicht, $Ur = 120$, hatten die Sauerstoffverbindungen folgende Formeln: Oxydul UrO, Oxyd Ur_2O_3, Oxydoxydul Ur_3O_4.

Abkühlen gelbgrün werdende Perle; in der Reductionsflamme ist die Perle grün.

Darstellung der Uranverbindungen aus der Pechblende (Ur_3O_8 mit vielen anderen Metallen vermischt). Das Mineral wird mit Schwefelsäure zersetzt und mit Wasser behandelt (SiO_2, $PbSO_4$, $BiOSO_4$ und $BiAsO_4$ bleiben zurück), aus der Lösung werden mit Schwefelwasserstoff die IV. und V. Gruppe gefällt. Nachdem man abfiltrirt und mit Salpetersäure oxydirt hat, fällt man mit überschüssigem Ammoniak (in Lösung ist Ni, Co, In, Mg); im Niederschlage ist Eisenoxyd und das Ammoniumuranat $(NH_4)_2Ur_2O_7$ (zusammen mit einigen anderen Metallen). Vom Eisen trennt man dasselbe durch Erwärmen mit kohlensaurem Ammonium; aus der Lösung krystallisirt ein Doppelsalz von kohlensaurem Uranoxyd-Ammonium. Das Uran wird quantitativ als intermediäres Oxyd Ur_3O_8 bestimmt. Die Salze mit leichtflüchtigen Säuren werden bis zum constantem Gewicht geglüht: bei den Trennungen wird zuerst Ammoniumuranat gefällt, welches beim Glühen ebenfalls Ur_3O_8 gibt. Bei den Oxydsalzen ist auch die volumetrische Bestimmung anzuwenden: die Reduction mit Zink in schwefelsaurer Lösung und Titration mit Chamäleon.

Indium. Indium ist sehr selten, es ist ein Begleiter des Zinks und findet sich hauptsächlich in der Freiberger Zinkblende. Das Metall ist grau, weich, verändert sich nicht an der Luft und im Wasser, schmilzt leicht und löst sich leicht unter Wasserstoffentwickelnng in Säuren. Von den Indiumsalzen ist nur eine Reihe, welche dem Oxyd In_2O_3 entspricht, bekannt. Die (flüchtigen) Indiumsalze färben die farblose Flamme blau. Das Spectrum dieser Flamme enthält zwei blaue, glänzende Linien (s. III. Abthlg.) Die Untersuchung der gefärbten Flamme ist das beste Mittel zur Auffindung des Indiums. Mit Ausschluss dieses Merkmales zeigen die Indiumsalze grosse Aehnlichkeit mit den Aluminium- und Eisensalzen.

Reactionen der Indiumsalze. Indiumoxydhydrat. Aetzalkalien fällen einen weissen, im Ueberschuss löslichen, aber sich beim Erwärmen oder Stehen der Lösung ausscheidenden gallertartigen Niederschlag des Hydrates (organische Säuren hindern die Fällung). Das Hydrat löst sich leicht, das wasserfreie Oxyd schwer in Säuren. Durch Wasserstoff wird bei hoher Temperatur das Metall erhalten.

Kohlensaures Salz. Kohlensaure Alkalisalze geben einen gallertartigen, weissen Niederschlag von kohlensaurem Salz, welches im Ueberschuss von kohlensaurem Ammonium löslich ist (aus dieser Lösung wird es beim Kochen gefällt). Kohlensaures Baryum fällt in der Kälte Indiumoxyd. Die basisch *essigsauren* und *bernsteinsauren* Salze sind den Eisensalzen analag und werden unter gleichen Bedingungen wie diese erhalten.

Schwefelindium. Schwefelwasserstoff fällt neutrale oder essigsaure Lösungen der Indiumsalze in der Kälte. Es wird gelbes In_2S_3 gebildet. Schwefelammonium gibt einen weissen Niederschlag, welcher beim Erwärmen in Schwefelammonium löslich ist, beim Abkühlen aber sich wieder ausscheidet.

Zink scheidet aus den Salzlösungen metallisches Indium aus.

Darstellung der Indiumverbindungen. Freiberger Zink wird in Salzsäure gelöst; der Rückstand wird mit Salpetersäure behandelt und mit Schwefelwasserstoff gefällt (Entfernung der Metalle der IV. Gruppe). Die erhaltene Lösung gibt bei der Fällung mit Ammoniak unreines Indiumoxyd: man löst dasselbe in Schwefelsäure und fällt mit Zink In-

dium aus. In Verbindungen wird das Indium durch Fällen mit Ammoniak als Oxyd quantitativ bestimmt.

Gallium findet sich höchst selten; es wurde in der Zinkblende von Pierrefitte und Bensberg entdeckt. Das Metall ist weiss und schmilzt schon bei 30°. Die Salze des Galliumoxyds Ga_2O_3 sind weiss; das schwefelsaure Salz gibt mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle Alaune. Alkalien geben in den Lösungen der Galliumsalze einen flockigen im Ueberschuss löslichen Niederschlag des Hydrates; Kohlensaurer Baryt fällt in der Kälte Galliumoxyd. Sehr empfindlich ist die Reaction mit Ferrocyankalium, wodurch ein (gewöhnlich durch etwas Berlinerblau gefärbter) Niederschlag entsteht, welcher in Salzsäure unlöslich ist. Das Spectrum der Galliumsalze (Funkenspectrum) besteht aus zwei violetten Linien.

Thallium. Das Thallium findet sich in einigen Kiesen; es wurde im Schwefelsäure-Schlamm gefunden, welcher sich bei der Darstellung der Schwefelsäure aus Kiesen in den Kammern absetzt. Thallium hat 2 Oxydationsstufen; Oxydul TlO und Oxyd Tl_2O_3. In seinen Oxydulverbindungen zeigt das Thallium grosse Aehnlichkeit mir den Alkalimetallen. Das Oxydul (Hydrat $TlHO$) ist in Wasser und Alkohol löslich und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Das kohlensaure Salz ist auch etwas in Wasser löslich, kohlensaure und Aetzalkalien fällen die Thalliumoxydulsalze nicht. Salpetersäure verändert die Oxydulsalze nicht, aber beim Kochen mit Königswasser werden sie in Oxydsalze übergeführt. Die glänzend grüne Flammenfärbung ist das wichtigste Merkmal der Thalliumsalze. Das Spectrum dieser Flamme ist durch seine Einfachheit characterisirt; dasselbe enthält nur eine glänzende, smaragdgrüne Linie (s. III. Abtheilung).

Reactionen der Thalliumoxydulsalze. Schwefelthallium Tl_2S. Schwefelwasserstoff fällt nur aus essigsauren Salzen Schwefelthallium (aus einer Lösung von anderen Salzen wird bei Gegenwart von Arsenik sowohl Thallium als auch Arsenik gefällt). Schwefelammonium fällt schwarzes einfach Schwefelthallium, Tl_2S, welches sich an der Luft schnell oxydirt (zu schwefelsaurem Salz) und in Säuren leicht löslich ist.

Chlor- und *Jod-Thallium* sind besonders characteristisch. Beide sind in Wasser unlöslich: sie werden durch Salzsäure oder Jodkalium gefällt. Chlorthallium, $TlCl$, ist weiss, Jodthallium, TlJ, gelb. Chlorthallium gibt ein Chlorplatinat, $PtTl_2Cl_6$. Zink scheidet aus Lösungen metallisches Thallium aus.

Die Thalliumoxydverbindungen sind wenig studirt. Das Thalliumoxyd, Tl_2O_3, ist violett (das Hydrat desselben ist braun), unlöslich in Wasser und gibt beim Glühen Oxydul. In Schwefelsäure ist es schwer löslich; in Salzsäure löst es sich, aber das gebildete Thalliumchlorid, $TlCl_3$, scheidet beim Erwärmen Chlor ab und verwandelt sich in Thalliumchlorür. Jodkalium reducirt die Oxydverbindungen unter Jodabscheidung. Essigsaures Natrium fällt beim Kochen die Oxydsalze vollständig.

Darstellung der Thalliumverbindungen aus Schwefelsäure-Schlamm. Der Schwefelsäure-Schlamm wird mehrmals mit Wasser und Schwefelsäure ausgekocht; aus der erhaltenen Lösung fällt man mit Salzsäure Chlorthallium. Das erhaltene Chlorthallium wird mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Die Lösung des schwefelsauren Salzes fällt bei der Einwirkung von Zink (oder des galvanischen Stromes) metallisches Thallium. In den Thalliumverbindungen wird dasselbe quantitativ als Jodthallium bestimmt.

Vierte Gruppe der Metalle.

Silber, Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Blei, Wismuth (Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium).

Folgende Merkmale characterisiren diese Metallgruppe: 1) Die Salzlösungen dieser Metalle werden aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, d. h. die Schwefelverbinduugen dieser Metalle sind in verdünnten Säuren unlöslich, und 2) die Schwefelverbindungen sind in Schwefelammonium unlöslich.

Das Erlernen der Reactionen dieser Metalle, nach dem bis jetzt innegehaltenen Sytem ist wegen der grossen Verschiedenheit der Eigenschaften der Metalle, die dieser Gruppe angehören, unthunlich. Wir theilen dieselben nicht in Untergruppen, weil es unmöglich sein würde, dieselben scharf abzugrenzen. Um zu sehen, wie undeutlich und unbestimmt die Untergruppen sein würden, erwähnen wir die hauptsächlichsten Trennungsmethoden, folglich die Eigenschaften dieser Metalle, denen wir sowohl bei den qualitativen als auch bei der quantitativen Analyse dieser Metalle begegnen. 1) Silber, Quecksilberoxydul und zum Theil auch Blei- und Kupferoxydul könnten eine besondere Untergruppe wegen der Unlöslichkeit der Chlorverbindungen bilden. 2) Silber, Quecksilber, Kupfer und Cadmium könnten wiederum wegen der Löslichkeit der Cyanverbindungen in Cyankalium eine Untergruppe bilden. 3) Silber, Kupfer und Cadmium werden durch die Fähigkeit, mit Ammoniumsalzen und Ammoniak lösliche Doppelverbindungen einzugehen, characterisirt. 4) Quecksilber unterscheidet sich von allen Metallen wegen der Unlöslichkeit seiner Schwefelverbindung in Salpetersäure. 5) Blei und theilweise Quecksilberoxydul, sind durch die Unlöslichkeit der schwefelsauren Salze in Wasser characterisirt. 6) Wismuth wegen der Bildung unlöslicher basischer Salze bei der Einwirkung von Wasser. Den angegebenen Merkmalen nach könnte man am besten Silber, Quecksilber, Kupfer und Cadmium zu einer Untergruppe vereinigen, theils wegen ihres Verhaltens zu Cyankalium, theils wegen der Bildung von Ammoniumverbindungen, und theils wegen der Unlöslichkeit der Chlormetalle. Die zweite Untergruppe würde Blei und Wismuth bilden, welche durch die negativen Merkmale keine löslichen Cyanverbindungen zu geben characterisirt werden. Eine vollständige Theilung würde indessen deshalb untauglich sein, weil, wie bereits gesagt wurde, diese Untergruppe bei den übrigen Reactionen nicht scharf abgegrenzt werden könnten. Es ist besser alle Metalle, welche die vierte Gruppe bilden, zusammen zu betrachten und nicht in Untergruppen einzutheilen. Wir wenden uns zu der speciellen Betrachtung der characteristischen, weiter oben bereits angegebenen Kennzeichen dieser Metalle.

Allgemeine Reactionen.

§ 72. **Schwefelmetalle.** Nicht alle Metalle dieser Gruppe geben Schwefelverbindungen, die allen ihren Oxydationsstufen entsprechen; so ist z. B. Hg_2S, welches dem Quecksilberoxydul ent-

spricht, nicht bekannt (bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Quecksilberoxydulsalze wird metallisches Quecksilber und Schwefelquecksilber HgS gebildet)[1]. Schwefelkupfer CuS ist nicht bekannt, Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen der Kupferoxydsalze $Cu_4S_3 = 2CuS . Cu_2S$, welches beim Glühen in Kupfersulfür Cu_2S übergeht. Die Schwefelmetalle bilden amorphe schwarze Niederschläge, mit Ausnahme des Schwefelcadmiums, welches gelb ist (dies ist ein gutes qualitatives Merkmal der Cadmiumsalze). Diese Verbindungen sind fast alle an der Luft beständig (Unterschied von den Hydraten der Schwefelmetalle der III. Gruppe), nur Schwefelblei, noch mehr Schwefelkupfer, oxydiren sich an der Luft. Die Schwefelmetalle werden oft bei quantitativen Bestimmungen angewendet.

a. *Die Bildung der Hydrate* der Schwefelmetalle wird fast ausschliesslich durch Fällung der Metalllösungen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, seltener durch unterschwefligsaures Natrium, bewerkstelligt.

Die Fällung mit Schwefelwasserstoff ist eine wichtige Reaction zur Trennung der Metalle dieser Grupps von den vorhergehenden. Die vollständige Ausfällung verlangt die Einhaltung mehrerer Bedingungen. Die Fällung ist von der Concentration und theilweise auch von der Qualität der anwesenden Säure abhängig. Weil die Schwefelverbindungen in concentrirten Säuren löslich sind, muss die Fällung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart sehr verdünnter Säuren bewerkstelligt werden (d. h. bei Gegenwart von stark mit Wasser verdünnten Säuren)[2]. Andererseits muss aber (bei der Trennung von der III. Gruppe) ein grösserer Ueberschuss von schwacher Säure vorhanden sein. Zum Ansäuern verwendet man am besten Salzsäure, nur in den Fällen, wo dies unmöglich ist (z. B. wenn Salzsäure Chlorverbindungen fällen würde), benutzt man Salpetersäure, aber ebenfalls nur sehr verdünnt. In die angesäuerte Lösung wird ein Strom von Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, und der Zutritt des Gases so bemessen, dass man die durch die Flüssigkeit gehenden Blasen eben noch zählen kann. Bei einigen Metallen geht der Bildung der Schwefelmetalle bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes die Bildung complicirter Verbindungen voraus. Aus Blei- und Quecksilberlösungen wird (bei Gegenwart von Salzsäure) im ersten

[1]) Bei der Betrachtung der anderen Metallverbindungen dieser Gruppe werden wir noch mehrere Male der Nichtexistenz einiger Verbindungen, die zu irgend einer Oxydationsstufe gehören, begegnen.

[2]) Beim Verdünnen mit Wasser können die Wismuthsalze unlösliche Niederschläge geben (s. § 82), dieselben hindern aber die Reaction mit Schwefelwasserstoff nicht.

Augenblick die Doppelverbindung $Hg(NO_3)_2HgS$ oder $PbCl_2 . PbS$ (s. § 77 und § 81) gefällt, welche aber bei weiterer Einwirkung des Schwefelwasserstoffes vollständig in die Schwefelverbindungen übergehen. Man beendet das Einleiten des Schwefelwasserstoffes, wenn die Flüssigkeit nach dem Umschütteln des Glases stark nach dem Gase riecht. Da die Reaction mit Schwefelwasserstoff eine Trennungsreaction ist, muss dieselbe gut studirt werden, damit man im Stande ist, die Metalle dieser Gruppe vollständig auszufällen. Der Controlversuch auf die vollständige Fällung geschieht am besten, indem man das Filtrat von den Schwefelmetallen mit Schwefelwasserstoffwasser prüft. Die Arbeiten mit Schwefelwasserstoffgas müssen möglichst vorsichtig vorgenommen werden; bei unvorsichtigem Umgehen mit Schwefelwasserstoff kann leicht Ohnmacht eintreten, der gewöhnlich eine Abstumpfung des Geruchsinnes bezüglich des Schwefelwasserstoffgeruches vorhergeht.

Die Einwirkung von Schwefelammonium auf die Metalle dieser Gruppe wird nur in so weit betrachtet werden, als man es mit diesem Reagens bei der Trennung von den Metallen der V. Gruppe zu thun hat. Schwefelammonium fällt die Schwefelmetalle vollständig; von ihnen ist aber das Schwefelkupfer in Schwefelammonium etwas löslich. Bei Spuren von Kupfer und bei Gegenwart von Metallen der V. Gruppe kann man leicht beim Behandeln mit Schwefelammonium dasselbe mit den Metallen der V. Gruppe zusammen in Lösung bekommen (s. § 98).

Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium. Aus mit Salzsäure angesäuerten Lösungen der Metalle der IV. Gruppe fällt unterschwefligsaures Natrium beim Erwärmen sämmtliche Metalle dieser Gruppe ausser Blei und Cadmium als Sulfide. Da für die anderen Metalle bessere Trennungsmethoden bekannt sind, wird diese ausschliesslich zur Trennung von Cadmium und Kupfer angewendet. Zu diesem Zwecke wird zu einer schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung unterschwefligsaures Natrium bis zum Verschwinden der blauen Farbe der Kupfersalzlösung zugegeben. Letzteres ist die Folge der Reduction des Kupfersalzes zu $K_2Cu_2(S_2O_3)_2$ (das Natriumsalz ist viel complicirter zusammengesetzt und wählen wir deshalb hier das Kaliumsalz). Hierauf kocht man bis zur vollständigen Ausfällung des Kupfersulfids (um die Gleichung einfacher zu gestalten, geben wir derselben die Formel CuS)

$$K_2Cu_2(S_2O_3)_2 = 2CuS + K_2SO_4 + SO_2$$

Alles Cadmium bleibt in Lösung und wird dessen Entdeckung weiter unten angegeben.

b. *Verhalten der Schwefelmetalle zu Salpetersäure.* Diese Reaction wird zur Trennung des Quecksilbers von den anderen Me-

Kohlensaures Cadmium wird als weisser im Ueberschusse unlöslicher Niederschlag bei der Einwirkung von kohlensaurem Natrium oder kohlensaurem Ammonium gefällt. Ammoniumsalze beeinflussen die Fällung. Bei Gegenwart von freiem Ammoniak findet keine Fällung statt. Cyankalium löst den Niederschlag.

Cadmiumcyanid $CdCy_2$. Cyankalium gibt in Cadmiumsalzen einen weissen Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels unter Bildung des Doppelsalzes K_2CdCy_4 leicht löslich ist. Aus der Lösung dieses Salzes fällt Schwefelwasserstoff Schwefelcadmium (s. Kupfer u. § 74 a).

Rhodankalium erzeugt in Cadmiumsalzen keinen Niederschlag, Rhodancadmium ist in Wasser löslich.

Blei, Pb = 207.

§ 81. Blei ist ein Metall von grauer (bleigrauer) Farbe schmilzt bei 335° und siedet bei Weissgluth. Blei ist in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unlöslich; Salpetersäure löst dasselbe unter Abscheidung von Stickstoffoxyd. Die dem Bleioxyd, PbO, entsprechenden Salze sind sehr beständig. Salpetersaures Blei ist in Wasser löslich, in concentrirter Salpetersäure ist es unlöslich, deshalb bleibt beim Auflösen des Bleis in concentrirter Salpetersäure ein weisser krystallinischer Rückstand, welcher sich beim Hinzufügen von Wasser löst. Ausser dem Bleioxyd, PbO, welches Salze gibt, deren Eigenschaften weiter unten beschrieben werden, sind von dem Blei noch einige andere Sauerstoffverbinduugen bekannt: das Oxyd Pb_2O_3, das Oxyduloxyd Pb_3O_4 und das Superoxyd PbO_2. Diese Oxydationsstufen geben keine Salze (Bleisuperoxyd verbindet sich mit einigen Basen). Beim Erwärmen gehen sie in Bleioxyd über (sie verlieren Sauerstoff). Zu Säuren verhalten sie sich wie Superoxyde. Aus Chlorwasserstoffsäure scheiden sie Chlor ab u. s. w. In ihrem Verhalten gegen Salpetersäure sind sie etwas beständiger, besonders Bleisuperoxyd (vergl. die Manganverbindungen § 51 b). Bei der Analyse in Lösungen haben wir es ausschliesslich mit den Salzen des Bleioxydes zu thun und deshalb erlernen wir nur die Reactionen dieser Oxydationsstufe — auf sie lassen sich die übrigen zurückführen.

Reactionen der Bleisalze. Am characteristischsten für Blei ist schwefelsaures Blei, Chlor- und Jodblei. Wir erinnern an die Unfähigkeit, lösliche Cyan- und Ammoniumdoppelverbindungen zu geben.

Bleioxyd. Die Alkalien und Ammoniak erzeugen in Bleilösungen Niederschläge von basischen Salzen, die in Aetzalkalien

löslich sind (aber unlöslich in Ammoniak). [1]) Bleioxydhydrat $Pb(HO)_2$ wird gebildet, wenn umgekehrt verfahren wird, d. h. die Bleisalzlösung zu dem Aetzalkali zugezogen wird. Bleioxyd ist in Cyankalium unlöslich.

Das schwefelsaure Salz, $PbSO_4$, ist wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser characteristisch. Schwefelsäure oder lösliche schwefelsaure Salze fällen schwefelsaures Blei als weissen Niederschlag; aus verdünnten Lösungen fällt derselbe langsam aus, besonders bei Gegenwart von freien Säuren. Die Empfindlichkeit der Reaction wird erhöht, wenn man bei Gegenwart von überschüssiger freier Schwefelsäure oder bei Gegenwart von Alkohol reagirt (in verdünnter Schwefelsäure oder in Alkohol ist die Löslichkeit noch geringer als in Wasser). Beim Erwärmen mit Aetzkali wird er gelöst. Characteristisch ist auch die Löslichkeit des schwefelsauren Bleis in essigsaurem und weinsaurem Ammonium (oder in Essigsäure und Ammoniak, oder Weinsäure und Ammoniak). Beim Versuche mit diesen Ammoniumsalzen muss, damit Lösung stattfindet, freies Ammoniak im Ueberschuss sein. Aus diesen Lösungen fällen Schwefelwasserstoff, chromsaures Kalium, Schwefelsäure die entsprechenden Salze. Beim Gange der Analyse werden diese Versuche bei der Untersuchung des Rückstandes nach der Lösung der Schwefelmetalle in Salzsäure angestellt (s. § 72 b). Schwefelsaures Blei wird zur Trennung des Bleis von den übrigen Metallen (ausser den Quecksilberoxydulverbindungen) angewendet.

Chromsaures Blei, $PbCrO_4$, wird durch Fällen mit chromsaurem Kalium erhalten. Es ist ein in Aetzkali löslicher gelber Niederschlag (s. § 41).

Kohlensaures Blei. Das basische Salz wird durch kohlensaures Natrium oder Ammonium (vollständig bei Gegenwart von Ammoniak) als weisser, in Cyankalium unlöslicher Niederschlag gefällt.

Schwefelblei, PbS (s. § 72), wird durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als schwarzer Niederschlag gefällt. Bei der Fällung von Bleilösungen mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure wird anfangs ein braunrother Niederschlag $PbCl_2 . 2PbS$ gefällt, welcher bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff in schwarzes Schwefelblei übergeht. Schwefelblei löst sich leicht beim Erwärmen in Schwefelsäure, ein Theil desselben wird hierbei in schwefelsaures Blei, $PbSO_4$, verwandelt.

Chlorblei, $PbCl_2$. Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen

[1]) Der grösste Theil der Bleiverbindungen ist in Aetzkali beim Erwärmen löslich, Schwefelblei nicht.

einen weissen Niederschlag von Chlorblei. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, beim Kochen löst es sich leicht (Anwendung bei der Analyse s. § 73).

Jodblei, PbJ_2. Jodkalium fällt gelbes Jodblei, welches in Essigsäure beim Kochen löslich ist und sich aus dieser Lösung beim Abkühlen als goldgelbe Flimmerchen wieder abscheidet.

Wismuth, Bi = 208.

§ 82. Wismuth ist ein weisses, roth schillerndes, sprödes, leicht schmelzbares (bei 264°) Metall. Salpetersäure löst dasselbe leicht (unter Freiwerden von Stickstoffoxyd), Salzsäure wenig, verdünnte Schwefelsäure gar nicht auf. Von Salzen ist für Wismuth nur eine Reihe bekannt: Wismuthoxydsalze. Ebenso wie Blei gibt Cyanwismuth keine löslichen Doppelsalze mit Cyankalium. Ausser dem Oxyd Bi_2O_3 gibt das Wismuth noch höhere Verbindungen mit Sauerstoff. Die Wismuthsäure (im freien Zustande ist die Verbindung $Bi_2H_4O_7$ bekannt), verliert beim Glühen Sauerstoff und geht in wasserfreies Wismuthoxyd über. Zu Säuren verhält sich die Wismuthsäure wie ein Superoxyd, d. h. sie scheidet aus Chlorwasserstoffsäure Chlor aus und geht in Oxydsalz über (ebenso bei der Einwirkung von Schwefelsäure). Bei der Analyse können in saurer Lösung ausschliesslich nur Wismuthoxydsalze vorhanden sein und deshalb studiren wir nur die Reactionen dieser.

Reactionen der Wismuthoxydsalze. Die Wismuthoxydsalze werden fast alle beim Glühen zersetzt. Wismuthchlorid $BiCl_3$ ist ohne Zersetzung flüchtig. Von den Reactionen auf Wismuthoxydsalze sind die mit Wasser die wichtigsten (sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Beziehung).

Die Einwirkung des Wassers auf die Wismuthoxydsalze besteht in der Bildung unlöslicher basischer Salze. Die abgeschiedene Säure behält einen Theil des Salzes in der Lösung zurück (oder, wie man sagt, in der Lösung verbleiben saure Salze). Je mehr freie Säure in der Lösung ist, desto unvollständiger ist die Bildung des basischen unlöslichen Salzes. Man muss deshalb, wenn bei der Analyse basisches Wismuthsalz gefällt werden soll, den Ueberschuss der Säure durch Eindampfen oder vorsichtiges Neutralisiren entfernen; noch besser ist es, anstatt des salpetersauren Salzes, basisches Wismuthchlorid (Wismuthoxychlorid) zu fällen. Wir müssen diese Fälle näher betrachten. Das salpetersaure Wismuthoxyd $Bi(NO_3)_3$ löst sich in Salpetersäure ohne Veränderung. Wenn man dazu Wasser fügt (mehr oder weniger, je nach der Menge der freien Salpetersäure) wird ein weisser, käsiger (oft krystallinisch werdender Niederschlag gebildet. Je nach der Menge des Wassers können

zwei Verbindungen gebildet werden. Die ursprüngliche krystallinische Verbindung (magisterium bismuthi), $Bi(HO)_2 . NO_3$, geht durch weitere Einwirkung von Wasser in das Salz $(BiO)_2 . HO . NO_3$ über. Die bei der Reaction frei werdende Salpetersäure hält einen Theil des Wismuthsalzes in Lösung

$$Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = Bi(HO)_2 . NO_3 + 2HNO_3$$

$$2Bi(HO)_2 . NO_3 = (BiO)_2 HO . NO_3 + HNO_3 + H_2O$$

Wismuthchlorid wird durch Wasser vollständig gefällt, Wismuth bleibt nicht in Lösung

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$$

Das gebildete Wismuthoxychlorid ist ein weisser in Wasser unlöslicher Niederschlag.[1] Weil in diesem Falle die Fällung vollständig ist, bewerkstelligt man die Reaction des Wassers auf die Wismuthsalze bei der qualitativen (und auch quantitativen) Analyse auf diese Art, die überhaupt die empfindlichste Reaction ist. Bei der Analyse hat man gewöhnlich das salpetersaure Salz, man muss deshalb wissen, wie in diesem Falle Wismuthoxychlorid zu erhalten ist. Zu der Lösung fügt man Salzsäure, oder noch besser Chlornatrium (die Salpetersäure der Lösung geht an das Natrium, Doppelzersetzung). Wenn man alsdann Wasser zufügt, erhält man einen Niederschlag von Wismuthoxychlorid. Wir fügen hinzu, dass man zu der Reaction am besten eine concentrirte (eingedampfte) Lösung verwendet. Weinsäure hindert die Reaction mit Wismuthoxychlorür nicht (Unterschied von Antimon).

Wismuthoxyd. Aetzkali und Ammoniak fällen einen weissen Niederschlag von Wismuthoxydhydrat, $Bi(HO)_3$, der im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist. Beim Glühen des Niederschlages wird wasserfreies Wismuthoxyd, Bi_2O_3, welches gelb ist, erhalten (dasselbe wird zur quantitativen Bestimmung des Wismuths angewendet).

Das (basisch) *kohlensaure Salz* $(BiO)_2CO_3$ ist ein weisser Niederschlag und wird durch Fällen mit kohlensaurem Natrium oder Ammonium erhalten; im Ueberschusse des Fällungsmittels ist es unlöslich und geht beim Glühen in Oxyd über.

Schwefelwismuth, Bi_2S_3. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen (aus einer mit Wasser möglichst verdünnten Lösung) einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth, der in

[1]) Dass diese, sowie die weiter unten beschriebenen Salze, in denen der Wasserstoff der Säure durch BiO ersetzt ist, basische Salze sind, erhellt daraus, dass dieselben Anhydrite der normalen basischen Salze sind. So z. B. entsteht Wismuthoxychlorid nach folgender Gleichung:

$$Bi(HO)_2Cl - H_2O = (BiO)Cl$$

Schwefelammonium unlöslich, in kochender Salpetersäure aber leicht löslich ist.

Das chromsaure Salz $(BiO)_2Cr_2O_7$ entsteht durch Fällen mit zweifach chromsaurem Kalium als orangegelber Niederschlag. In Salpetersäure ist er löslich, in Aetzkali unlöslich.

Wismuthoxydul, BiO, ist ein schwarzer Niederschlag und entsteht bei der Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung. Es ist eine characteristische und empfindliche Reaction auf Wismuth (s. § 92).

Systematischer Gang der qualitativen Analyse.

§ 83. *Metalle der IV. Gruppe.* — Bei den so verschiedenen Eigenschaften die Metalle dieser Gruppe können viele Reactionen zu ihrer Aufsuchung angewendet werden. Die Aehnlichkeit der meisten Reactionen erfordert, dieselben systematisch zu ordnen, damit man folgerichtig ein Metall nach dem anderen abscheiden kann — ohne Trennung ist ihre Aufsuchung unmöglich. Wir überlassen es dem Studirenden, die möglichen Wege der Trennung dieser Metalle selbst aufzusuchen und führen folgenden als den bequemsten an. Die gegebene Lösung fällt man mit Salzsäure von mittlerer Concentration und wäscht den Niederschlag aus. Die Bedingungen der Fällung, die Untersuchung des Niederschlages und die Prüfung auf Silber, Quecksilber (Oxydul) und Blei sind in § 73 angegeben. Die von den Chlormetallen abfiltrirte Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt (Entfernung und Prüfung auf Pb s. § 81). Nachdem man abfiltrirt und stark mit Wasser verdünnt hat, fällt man mit Schwefelwasserstoff (die Bedingungen sind in § 72a angegeben und müssen genau beobachtet werden). Die Vollständigkeit der Fällung mit Schwefelwasserstoff muss durch einen Controlversuch dargethan werden. Auf die *vollständige* Ausfällung der Schwefelmetalle muss besonders geachtet werden; da bei dieser Reaction die Ausfällung bei den verschiedenen Metallen verschieden ist, kann es sonst vorkommen, dass ein Theil derselben in Lösung bleibt. Die Schwefelmetalle werden, nachdem sie gut ausgewaschen worden sind, mit kochender Salpetersäure behandelt (Abscheidung und Prüfung auf Hg). Bei diesen Reactionen können die in § 72b angegebenen Fälle eintreten. Aus der erhaltenen Lösung fällt Ammoniak Wismuthoxydhydrat (die Entfernung des Bi geschieht, indem der ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Reaction mit Wasser angestellt wird, § 82). In der ammoniakalischen Lösung verbleiben die Kupfer- und Cadmiumsalze. Die blaue Lösung wird mit Cyankalium entfärbt und mit Schwefelwasserstoff gefällt (s. § 74a). Bei Gegenwart von Cadmium wird ein gelber Niederschlag von Schwe-

felcadmium erhalten (Entfernung des Cd). Als Controlreaction auf Kupfer wird das Filtrat dieses Niederschlages so lange mit Schwefelsäure versetzt, bis keine Blausäure mehr entweicht; man erhält alsdann eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer.

Um bei der Trennung von Kupfer und Cadmium die Verwendung des Cyankaliums zu umgehen, fällt man nach der Trennung des Quecksilbers die annähernd neutralisirte, jedoch noch immer schwach saure Lösung mit unterschwefligsaurem Natrium bei Siedehitze. Im Niederschlage sind Schwefelwismuth und Schwefelkupfer, welche in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak getrennt werden. Aus dem ersten Filtrate wird Cadmium als Schwefelcadmium mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen.

Ausser den angegebenen Fällen von Controlversuchen müssen dieselben mit jedem Niederschlage des betreffenden Metalles angestellt werden.

Metalle der IV. und III., II., I. Gruppe. Die Trennung der Metalle der IV. Gruppe von den vorhergehenden Gruppen erfolgt nach dem weiter oben angegebenen Schema. Die Lösung wird zuerst mit Salzsäure angesäuert (wenn ein Niederschlag erhalten wurde, wird derselbe nach § 73 untersucht). Dann verdünnt man mit Wasser und fällt die Metalle der IV. Gruppe mit Schwefelwasserstoff (wir erinnern wiederholt an die Nothwendigkeit, die in § 72a angegebenen Bedingungen zu beobachten und sich von der Vollständigkeit der Ausfällung durch einen Controlversuch zu überzeugen). Der gut mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird wie zu Anfang dieses Paragraphen angegeben untersucht. Im Filtrate befinden sich die I., II. und III. Metallgruppe. Aus dem Filtrate entfernt man den Schwefelwasserstoff durch Kochen, wenn man Veranlassung hat, die Probe mit Ammoniak zu machen, s. §§ 65 und 66 über die Aufsuchung der Säuren. Wenn man die Probe nicht macht, wird das Filtrat direct mit Schwefelammonium gefällt (indem man dabei die nöthigen Bedingungen beobachtet), und die Analyse nach den in § 61 und den vorhergehenden §§ gegebenen Erklärungen weitergeführt.

Quantitative Bestimmungen und Trennungen.

§ 84. I. **Gewichtsbestimmungen.** a. *Bestimmung des Silbers.* Für Silber gibt es viele einfache Verbindungen, in Gestalt deren dasselbe quantitativ bestimmt werden kann. Am meisten wird es als Chlorsilber (ausserordentlich genau) bestimmt. Ausserdem bestimmt man dasselbe, wenn es unmöglich ist die vorherige Methode zu benutzen, als metallisches Silber, seltener als Schwefelsilber oder Cyansilber (letzteres ausschliesslich bei Trennungen).

Bestimmung als Chlorsilber. Die warme (70°) Lösung wird mit

einem geringen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure, bei Gegenwart von freier Salpetersäure gefällt. Der Niederschlag ballt sich zu Klumpen zusammen, wenn man mit dem Glasstabe umrührt. Wenn es geht, kann man dasselbe auch durch Schütteln bewerkstelligen, die Fällung nimmt man alsdann in einem Becherkolben der mit einem Pfropfen verschlossen werden kann, vor. Nachdem man 12 Stunden an einem dunklen Orte stehen gelassen hat, filtrirt man, wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat, die über demselben stehende Flüssigkeit durch ein Filter, den im Kolben verbleibenden Niederschlag wäscht man mit heissem Wasser, dem man etwas Salpetersäure zugesetzt hat. Nachdem man die Waschung des Niederschlages im Kolben zwei Mal wiederholt hat, spült man denselben auf das Filter, auf dem man ihn anfänglich mit Wasser und etwas Salpetersäure und schliesslich mit reinem Wasser wäscht. Nach dem Trocknen wirft man den Niederschlag, den man so gut als es geht von dem Filter trennt, in einen Porzellantiegel. Man erhitzt vorsichtig bis zum Schmelzen und wägt. Das Filter wird für sich verbrannt, die Asche gleichfalls in den Tiegel gethan und wieder gewogen. Die erste Wägung ergibt die Menge des Chlorsilbers; die zweite Wägung die Menge des metallischen Silbers (welches beim Verbrennen des Filters entsteht — man berechnet letzteres auf Chlorsilber und addirt das erhaltene Gewicht zu dem zuerst erhaltenen Gewicht des Chlorsilbers hinzu). — Das beim Verbrennen des Filters erhaltene metallische Silber kann auch in Chlorsilber übergeführt werden. Man legt deshalb die Asche in den Deckel des Tiegels, löst vorsichtig in Salpetersäure und fällt mit einigen Tropfen Salzsäure wieder aus. Der Niederschlag wird vorsichtig getrocknet und geschmolzen. In diesem Falle erhält man bei einmaligem Wägen die ganze Menge des Chlorsilbers.

Als Schwefelsilber. Die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Der Niederschlag bleibt in einem verschlossenen Gefässe längere Zeit stehen, wird dann auf ein vorher gewogenes Filter gebracht, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Methode wird gewöhnlich bei Trennungen angewendet. Bei Gegenwart von Substanzen, welche Schwefelwasserstoff zersetzen, enthält das Schwefelsilber Schwefel. In diesem Falle kann man das Schwefelsilber in einem Wasserstoffstrome glühen (Methode nach Rose, § 54) und das metallische Silber wägen. Oder man bringt den Niederschlag vorsichtig in eine Porzellanschale, entfernt den Schwefel durch Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, filtrirt und wäscht auf demselben (gewogenen) Filter, welches in der Zeit während der Operation so viel als möglich getrocknet worden war. Man kann schliesslich auch das Schwefelsilber in Salpetersäure lösen und das Silber dann als Chlorsilber bestimmen.

Als Cyansilber. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung wird mit Cyankalium gefällt und der entstandene Niederschlag im Ueberschusse desselben gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit einem geringen Ueberschuss von Salpetersäure unter schwachem Erwärmen gefällt; der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt (und bei 100° getrocknet.)

Als metallisches Silber. Die Methode ist tauglich für Silberverbindungen mit leicht flüchtigen Säuren oder für solche, welche beim Erhitzen zersetzt werden (z. B. Salze der organischen Säuren, kohlensaure Salze, Oxyde u. a.). Die Verbindungen werden vorsichtig in einem Porzellantigel erhitzt und das zurückbleibende Silber gewogen (bei den

Salzen mit organischen Säuren, nachdem die Kohle vollständig verbrannt ist). Als metallisches Silber werden oft auch die Silberverbindungen bestimmt, welche leicht durch Wasserstoff reducirt werden. Vom Schwefelsilber wurde dasselbe bereits erwähnt, ebenso werden Chlor-, Brom- und Jodsilber reducirt. Die Reduction geschieht entweder im Tiegel (nach Rose) oder in einer Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase, bis zum constanten Gewicht derselben.

b. *Bestimmung des Quecksilbers.* Die Bestimmung des Quecksilbers erfolgt am häufigsten als Chlorür oder Schwefelquecksilber. Beide Methoden sind sowohl für Oxydul- als auch Oxydverbindungen anwendbar. Bei der Bestimmung als Chlorür werden die Oxydverbindungen reducirt (s. weiter unten); bei der Bestimmung als Schwefelquecksilber werden die Oxydulverbindungen durch schwaches Erwärmen mit Salpetersäure und Salzsäure oxydirt. Beide Methoden sind genau. Wir bemerken, dass beim Erwärmen von Quecksilberverbindungen Quecksilberchlorid, $HgCl_2$, sich verflüchtigt. Weniger genau sind die Methoden der Bestimmung als Oxyd oder als metallisches Quecksilber.

Bestimmung als Quecksilberchlorür. In Quecksilberoxydulverbindungen fällt man, nachdem man die Lösung hinreichend mit Wasser verdünnt hat, das Chlorür mit Chlornatrium. Den Niederschlag sammelt man auf einem gewognen Filter, trocknet ihn bei 100° und wägt ihn. Unlösliche Quecksilberoxydulverbindüngen löst man (in der Kälte) in Salpetersäure und fällt das Chlorür, nachdem man vorher die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrium neutralisirt hat. — Bei Quecksilberoxydsalzen fügt man, nach Rose, zu der Lösung Salzsäure (freie Salpetersäure beeinflusst die Reaction nicht), und eine Lösung von phosphoriger Säure oder einfacher Wasser, in dem längere Zeit Phosphor gelegen hat. Man lässt alsdann 12 Stunden stehen. Das Quecksilberchlorür wird krystallinisch ausgefällt; man sammelt es auf einem gewogenen Filter, trocknet es bei 100° und wägt es.

Als Schwefelquecksilber ist die Bestimmung genau und einfach. Die schwach saure Lösung wird mit Schwefelwasserstoff oder frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Der Niederschlag wird, sofort nach dem Absetzen, auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen (bei 100° getrocknet). Wenn der Niederschlag ausgeschiedenen Schwefel enthält, entfernt man denselben, wie beim Silber angegeben ist, oder, nachdem man den Niederschlag mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen hat, behandelt man denselben auf dem Filter mit Schwefelkohlenstoff (so lange bis ein ablaufender Tropfen nach dem Verdunsten keinen Rückstand mehr lässt).

c. *Bestimmung des Kupfers.* Kupfer wird entweder als Oxyd oder als Schwefelkupfer oder schliesslich als metallisches Kupfer bestimmt. Alle diese Bestimmungen sind, wenn die dabei nöthigen Vorsichtsmassregeln beobachtet werden, genau und bequem. Als Schwefelkupfer wird das Kupfer gewöhnlich bei Trennungen bestimmt. Die Gegenwart von nichtflüchtigen organischen Säuren macht die Bestimmung als Oxyd unmöglich.

Bestimmung als Kupferoxyd. In einer Platin- oder Porzellanschale erwärmt man die mit Wasser verdünnte Lösung zum Kochen und fügt eine verdünnte Lösung von Aetznatron hinzu, so lange noch ein Niederschlag gebildet wird. Nach dem Ausfällen erhitzt man die Flüssigkeit fast bis zum Kochen und wenn der Niederschlag vollkommen schwarz geworden ist, lässt man ihn absetzen (was sehr schnell geht) und filtrirt ihn sofort. Zuerst giesst man die Flüssigkeit ab, erhitzt dann den in

der Schale befindlichen Niederschlag mit Wasser fast bis zum Kochen und wiederholt diese Operation mehrere Male. Schliesslich wird der Niederschlag auf das Filter gebracht und mit heissem Wasser gewaschen. Wenn es unmöglich ist, das Kupferoxyd vollständig von den Wänden der Schale abzuspülen, löst man dasselbe in einigen Tropfen Salpetersäure, spült die Flüssigkeit in dem Tiegel, in dem sich der Niederschlag befindet, dampft vorsichtig ein und glüht dann. Das Glühen in dem Platintiegel muss sehr stark sein, das Filter wird für sich verbrannt. Für eine genaue Bestimmung ist es nothwendig, dass die Lösung verdünnt ist, dass das Waschen so gut als möglich bewerkstelligt wird; dass beim Glühen nicht Reduction zu Kupfer stattfindet; dass schliesslich der Tiegel nach dem Glühen im Exsiccator erkaltet. Ausserdem ist es nicht überflüssig, wenn man das Filtrat vom Kupferoxyd mit Schwefelwasserstoff prüft, um sich von der Vollständigkeit der Ausfällung zu überzeugen. Nach dem Wägen prüft man das Kupferoxyd auf einen etwaigen Gehalt an Kieselsäure (wenn die Ausfällung in einer Porzellanschale oder Becherglase vorgenommen wurde) durch Lösen in Salzsäure.

Als Schwefelkupfer. Man fällt mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelwasserstoffwasser aus einer neutralen oder schwach sauren Lösung, welche aber keine grössere Menge von Salpetersäure enthalten darf. Der Niederschlag wird sofort nach dem Absetzen filtrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und schnell getrocknet. Die schliessliche Bestimmung geschieht nach Rose, durch Glühen des Niederschlages und der Filterasche mit Schwefel im Wasserstoffstrome. Hierbei wird Kupfersulfür Cu_2S erhalten. Die Bestimmung als Kupfersulfür wird gewöhnlich bei den Trennungen des Kupfers angewendet, bei denen der schliesslichen Bestimmung eine Fällung mit unterschwefligsaurem Natrium oder Rhodankalium voranging (s. die Trennungen). —

Als metallisches Kupfer ist die Bestimmung sehr bequem und auch sehr genau. Die von Salpetersäure freie Kupferlösung (wenn nöthig, entfernt man dieselbe durch Eindampfen mit Schwefel- oder Salzsäure) wird in eine gewogene Platinschale gebracht, in die man ein paar Stückchen Zink thut (dasselbe muss in Säuren ohne Rückstand löslich sein). Die Wasserstoffentwicklung darf nicht zu stark sein. Die Platinschale bedeckt man mit einem Uhrglase, und spült die an demselben hängenden Tröpfchen mit Wasser ab. Das Kupfer wird ausgeschieden und bedeckt den Boden und die Wände der Platinschale, oder bildet eine rothe schwammige Masse. Zur vollständigen Ausfällung sind eine oder zwei Stunden erforderlich. Nachdem man sich von der Vollständigkeit der Ausfällung überzeugt hat (mit Schwefelwasserstoffwasser), und nach der Lösung des Zinks, wird das Kupfer durch Decantation mit heissen Wasser, bis alle Salzsäure entfernt ist, gewaschen. Hierauf nimmt man statt des Wassers Alkohol und trocknet schliesslich bei 100°. Da die Platinschale vorher gewogen war, erfährt man aus dem jetzigen Gewicht direct die Menge des ausgeschiedenen Kupfers; — die Abscheidung des metallischen Kupfers aus Lösungen kann auch noch anders erfolgen: z. B. durch einen schwachen galvanischen Strom, indem man eine Batterie benutzt (s. IV. Abthlg., Beispiele) oder beim Versuch selbst eine Batterie zusammenstellt (Ullgren).

d. *Die Bestimmung des Cadmiums* geschieht entweder als Oxyd oder noch besser als Schwefelcadmium,

Als Oxyd. Die Cadmiumlösungen werden mit kohlensaurem Natrium (wie beim Zink, § 54) gefällt, durch Glühen des kohlensauren Sal-

zes erhält man Cadmiumoxyd. Das Filter wird für sich verbrannt, nachdem es vorher mit salpetersaurem Ammonium befeuchtet und dann getrocknet worden war (sonst verflüchtigt sich reducirtes Cadmium).

Als Schwefelcadmium. Man fällt die neutralen oder im Allgemeinen schwach sauren Lösungen mit Schwefelwasserstoffwasser (oder Schwefelammonium). Filtration durch ein gewogenes Filter und Trocknen bei 100°. Wenn freier Schwefel im Niederschlage enthalten ist, entfernt man denselben wie beim Silber und Quecksilber angegeben ist. Schliesslich kann man auch das Schwefelcadmium in Salzsäure lösen und als Oxyd bestimmen.

e. *Bestimmung des Bleis.* Blei wird gewöhnlich als schwefelsaures Blei bestimmt. Wo man dieses nicht kann, benutzt man andere Methoden, wenn schon jene die genaueste ist. Bei Trennungen z. B. erfolgt die schliessliche Bestimmung des Bleis als Schwefelblei (bisweilen auch als chromsaures Blei). In Salzen mit organischen Säuren bestimmt man es gewöhnlich als Oxyd.

Bestimmuug als schwefelsaures Blei. Zu der Lösung des Bleisalzes von mittlerer Concentration fügt man verdünnte Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht, hierauf das gleiche Volumen der Flüssigkeit Alkohol, und lässt einige Stunden stehen. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, indem man die Vorsicht beobachtet, sorgfältig den Rand des Filters zu waschen und auf einem gewogenen Filter zu sammeln (Trocknung bei 100°). Das Glühen des Niederschlages ist umständlicher. Wenn bei der Bestimmung kein Alkohol angewendet werden kann, benutzt man verdünnte Schwefelsäure, was bedeutend schlechter ist. Die Bleisalze mit flüchtigen Säuren, die Sauerstoffverbindungen u. a. werden durch Eindampfen mit Schwefelsäure und vorsichtiges Glühen in schwefelsaures Salz übergeführt.

Als Schwefelblei bestimmt man das Blei hauptsächlich bei Trennungen. Man wendet die Fällung mit Schwefelwasserstoff (in schwachsaurer Lösung) oder mit Schwefelammonium an. Das Auswaschen des Schwefelbleis geschieht mit kaltem Wasser; die schliessliche Bestimmung durch Glühen mit Schwefel nach der Methode von Rose (§ 54) bei Rothgluth bis zum constanten Gewicht des Tiegels. Die Zusammensetzung des Schwefelbleis ist PbS.

Als Bleioxyd. Die Fällung von löslichen Bleiverbindungen mit kohlensaurem Ammonium bei Gegenwart von freiem Ammoniak, und die Ueberführung des erhaltenen kohlensauren Bleis in Oxyd durch Glühen, wird wegen der geringen Genauigkeit gegenüber anderen Methoden selten angewendet. Bei der Analyse von organischen Bleiverbindungen erhält man durch anfangs vorsichtiges Glühen in einem geschlossenen Porzellantiegel Oxyd. Wenn man den Deckel abgenommen hat, fängt die Masse im Tiegel an zu glimmen, die Kohle verbrennt und reducirt zu metallischem Blei. Wenn der Tiegel etwas abgekühlt ist, fügt man Stückchen von frisch geschmolzenem salpetersaurem Ammonium hinzu, bedeckt den Tiegel, erhitzt von Neuem und wägt schliesslich das Bleioxyd.

f. *Bestimmung des Wismuths.* Die genaueste Methode ist die Fällung von Wismuthoxychlorid und die schliessliche Bestimmung als metallisches Wismuth. Weniger genaue Methoden sind die Bestimmung als Schwefelwismuth oder Wismuthoxyd; bei der Bestimmung als Oxyd kann man schliesslich auch die Reduction zu metallischem Wismuth anwenden.

Bestimmung als Oxyds. Die Abwesenheit von Salzsäure und

Schwefelsäure ist nothwendig, sonst ist die Bildung von entsprechenden basischen Salzen möglich. Die Wismuthlösung wird mit Wasser verdünnt (ganz gleich ob ein Niederschlag entsteht oder nicht) und zu der Flüssigkeit kohlensaures Ammonium hinzugegossen, dann erhitzt man einige Zeit bis nahe zum Kochen, filtrirt, trocknet und glüht.

Bestimmung als Schwefelwismuth. Die Fällung mit Schwefelwasserstoff (gasförmigen oder in Wasser gelösten oder Schwefelammonium) führt man in mit Wasser verdünnter Lösung aus; damit nicht basische Salze ausfallen, fügt man vorher einige Tropfen Essigsäure hinzu. Den Niederschlag lässt man absetzen und wäscht ihn dann mit Wasser (Schwefelwasserstoffwasser). Die Filtration geschieht durch ein gewogenes Filter, das Trocknen bei 100°. Da es infolge der Absorption von Luft schwer ist beim Trocknen constantes Gewicht zu erhalten, ist es besser das Schwefelwismuth in Salpetersäure zu lösen und das Wismuth als Oxyd zu bestimmen.

Als metallisches Wismuth. Die Reduction geschieht entweder mit Wismuthoxyd (Schwefelwismuth wird schwerer reducirt) oder besser nachdem man vorher das Wismuth als Oxychlorid gefällt hat. Eine saure Lösung neutralisirt man mit Aetzkali oder Ammoniak, fügt Chlornatrium hinzu und fällt mit Wasser. Nachdem man sich überzeugt hat, dass genug Wasser hinzugegossen worden ist, dass kein Niederschlag mehr entsteht, lässt man ihn absetzen. Beim Filtriren wäscht man mit kaltem Wasser und trocknet den Niederschlag bei 100°. Das Wismuthoxychlorid wird beim Waschen etwas zersetzt, es hat deshalb keine constante Zusammensetzung und muss zur schliesslichen Bestimmung in metallisches Wismuth übergeführt werden. Die Reduction geschieht in einem Porzellantiegel durch Schmelzen mit der fünffachen Menge von Cyankalium, indem man die Masse einige Zeit schmelzen lässt. Bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser erhält man metallisches Wismuth, welches man auf einem Filter sammelt, anfangs mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol wäscht, trocknet und wägt. Das Filter wird vorher getrocknet und in demselben Tiegel, in dem die Reaction ausgeführt wurde, das Wismuth und das Filter gewogen (dies geschieht deshalb, um Fehler zu vermeiden, die daher kommen können, dass das Cyankalium auf den Porzellantiegel einwirkt). — Unter den gleichen Bedingungen wird auch das Wismuthoxyd reducirt.

§ 85. II. **Volumetrische Bestimmungen.** *Bestimmung des Silbers.* Die volumetrische Bestimmung des Silbers gehört zu den Fällungsmethoden. Die Methode wurde von Gay-Lussac angegeben, die Genauigkeit der Bestimmung wurde hauptsächlich von Mulder untersucht. Die Theorie dieser Analyse ist sehr einfach. Chlornatrium fällt aus einer Lösung von salpetersaurem Silber Chlorsilber und bildet salpetersaures Natrium:

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

Einer bestimmten (abgewogenen, ausgemessenen) Menge Chlornatrium entspricht bei der Fällung eine bestimmte Menge Chlorsilber oder eine bestimmte Menge Silber überhaupt. Diese in der Theorie sehr einfache Reaction wird in der Praxis complicirt. Bei einem Punkte der Reaction, nämlich gegen das Ende der Ausfällung der Silberlösung mit Chlornatrium, findet in der Lösung Gleichgewicht zwischen dem hinzugezogenen Chlornatrium, salpetersaurem Natrium und salpetersaurem Silber statt; die Lösung wird alsdann ohne Unterschied durch eine Lösung von salpetersaurem Silber und eine Lösung von Chlor-

natrium gefällt. Wenn man entweder das eine oder das andere hinzufügt, wird das Gleichgewicht gestört und Chlorsilber ausgefällt. Damit der nachtheilige Einfluss dieser Erscheinung aufgehoben wird, kann der Titre der Chlornatriumlösung bei der volumetrischen Bestimmung des Silbers nicht durch Abwägen von Chlornatrium bestimmt werden, sondern muss empirisch mit einer Silberlösung von bekanntem Silbergehalte gefunden werden. Andererseits kann der Moment des Endes der Reaction durch verschiedene Merkmale gekennzeichnet werden: 1) durch den Moment, wo das Chlornatrium aufhört einen Niederschlag von Chlorsilber zu geben; 2) erzeugt in der erhaltenen Lösung salpetersaures Silber einen Niederschlag; wenn man die Anzahl der Tropfen bestimmt, die nöthig sind, um die Bildung des Niederschlages zu vollenden (salpetersaures Silber wird in titrirter Lösung angewendet), erhalten wir eine Lösung, die durch Chlornatrium wieder ausgefällt wird; wir bestimmen abermals die Menge der Chromnatriumlösung bis die Bildung des Niederschlages vollendet ist. Wenn sich die Concentration der Lösungen des salpetersauren Silbers und des Chlornatriums gegenseitig entsprach (wir nehmen z. B. Zehntel-Lösungen an), so wird die Anzahl der Tropfen gleich sein, wir wollen annehmen 20 — der Neutralisirungspunkt, d. h. der Moment, wo das salpetersaure Silber und das Chlornatrium gleich starke Niederschläge (in unserm Beispiele 10 Tropfen) geben, kann auch als Moment des Endes der Reaction genommen werden. Schliesslich 3) durch den Moment, wo das salpetersaure Silber beim Zurücktitriren aufhört einen Niederschlag zu geben. Wenn man den Titre des Chlornatriums empirisch stellt, so wird, ganz gleich, welchen Punkt man als Moment des Endes der Reaction nimmt, die Analyse genau, wenn bei den Bestimmungen des Titres und bei der Analyse selbst ein und derselbe Moment eingehalten wird. Praktisch bequemer von allen ist es nach dem ersten Punkte zu arbeiten, d. h. wenn das Chlornatrium aufhört einen Niederschlag zu geben.

Bestimmung des Titres der Chlornatriumlösung. Man löst 5,4145 Grm. geschmolzenes Chlornatrium in einem Liter Wasser (bei 16°). Bei der Berechnung ist 1 Ccm. jener Lösung = 0,01 Grm. Silber; 100 Ccm. = 1 Grm. Silber. Zur empirischen Bestimmung des Titres jener Lösung löst man 1,001 Grm. metallisches Silber in 5 Ccm. Salpetersäure (sp. G. 1,2). Die Lösung geschieht in einem sogenannten Probirglase von 200 Ccm. Inhalt, welches mit einem Glasstöpsel, der in eine Spitze endigt, geschlossen wird (das Probirglas befindet sich während des Versuches in einem Futteral von schwarzem Papier mit einem Deckel). Die Lösung geschieht, indem man das Probirglas neigt und vorsichtig erwärmt. Wenn sich die erhaltene Lösung abgekühlt hat (auf 16°), fällt man 100 Ccm. derselben mit der eben frisch bereiteten Chlornatriumlösung. Das Glas wird verschlossen und stark geschüttelt, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat. Jetzt muss man den Titre des Chlornatriums bestimmen; dies geschieht durch Anwendung von Zehntel-Lösungen. Die Zehntel-Chlornatriumlösung wird bereitet, indem man 50 Ccm. der concentrirten Chlornatriumlösung, deren Bereitung weiter oben beschrieben wurde, nimmt und in einem graduirten (halben Liter) Gefäss auf 500 Ccm. mit Wasser (von 16°) verdünnt. 1 Ccm. der Zehntel-Lösung entspricht 0,0001 Grm. Silber. Die Zehntel-Silberlösung bereitet man durch Lösen von 0,5 Grm. Silber in Salpetersäure (2—3 Ccm. vom sp. G. 1,2.) und Verdünnen mit Wasser zu 500 Ccm. (bei 16°). 1 Ccm. dieser Lösung enthält 0,001 Grm. Silber. Die Zehntel-Silberlösung wird nur zum Zurücktitriren benutzt in dem Falle, wenn bei der Bestimmung des Titres zu viel Chlornatrium

zugesetzt wurde. — Wir wenden uns jetzt zu der weiteren Beschreibung der Operation der Bestimmung des Titres. Nachdem man von der starken (normalen) Chlornatriumlösung zugefügt und sich nach dem Schütteln das Chlorsilber abgesetzt hat, fügt man von der Zehntel-Chlornatriumlösung hinzu (anfangs $^1/_2$ Ccm., später tropfenweise). Nach jedem Zusatze schüttelt man bis sich die Flüssigkeit geklärt hat. Der Moment des Endes der Reaction, d. h. der Moment der Beendigung der Ausfällung ist gut zu sehen, doch ist es besser, dass, wenn man mit der Zehntel-Silberlösung zurücktitrirt (nachdem man 2—3 Ccm. hinzugefügt hat), man den Versuch wiederholen kann, wenn irgend welcher Zweifel an der Richtigkeit ist. Wenn man die verbrauchten Ccm. der Zehntel-Chlornatriumlösung auf die normale berechnet, erhält man deren empirischen Titre (gewöhnlich entspricht 1 Grm. Silber nicht 100 Ccm. der Chlornatriumlösung, sondern 100,1 Ccm. oder etwas mehr). Mit Hilfe des empirischen Titres erfolgt die Berechnung bei den Silberanalysen.

Ausführung der Analyse. Von dem zu untersuchenden Silber, oder der Legirung, wägt man so viel ab, dass man etwas mehr als ein Gramm Silber hat, z. B. 1,002 oder 1,003 Grm. Man löst dasselbe in Salpetersäure (unter denselben Manipulationen, die weiter oben angegeben waren), fügt 100 Ccm. normale (starke) Chlornatriumlösung hinzu und beendet die Titration mit Zehntel-Lösung, indem man als Endmoment der Reaction denselben wie bei der Stellung des Titres nimmt. Die Berechnung des Silbers geschieht nach dem empirischen Titre des Chlornatriums. Weil man von dem Silber oder der Legirung so viel nimmt, als einem Gramm Silber entspricht, ist eine vorherige Kenntniss der annähernden Menge des Silbers in der zu analysirenden Substanz nöthig. Der vorläufige Versuch wird unter denselben Bedingungen vorgenommen, nur wendet man blos normale (concentrirte) Chlornatriumlösung an. — Die Methode der volumetrischen Bestimmung des Silbers ist äusserst genau. Sie diente Stas zur Bestimmung der Atomgewichte vieler Elemente, wobei die Versuche unter besonderen Vorsichtsmassregeln angestellt wurden, die in unserer Beschreibung nicht aufgeführt sind (wir verweisen auf die Beschreibung der Versuche in „Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen“, Seite 40 u. f.) In den Laboratorien wird diese Methode nur dann benutzt, wenn mehrere Silberanalysen auszuführen sind: eine einzelne Analyse wird schneller gewichtsanalytisch gemacht.

Methode von Pisani. Zur Bestimmung kleiner Mengen (z. B. bis zu 0,020 Grm.) Silber ist die Methode von Pisani sehr bequem. Dieselbe ist darauf gegründet, dass eine wässrige Lösung von Jodstärke (s. weiter unten), die blau ist, aus einer salpetersauren Silberlösung Jodsilber ausfällt und dieselbe entfärbt. Das Verschwinden der blauen Färbung — der Moment des Endes der Reaction, lässt sich sehr genau beobachten. 2 Grm. Jod werden mit 15 Grm. Stärke zerrieben und einige Tropfen Wasser zugefügt: das feuchte Gemisch wird auf dem Wasserbade in einem verschlossenen Kolben erwärmt, bis die violette Farbe graublau wird, wozu ungefähr eine Stunde nothwendig ist. Die Bestimmung des Titres dieser Lösung erfolgt mit salpetersaurem Silber (1 Grm. Silber auf einen Liter). Die beste Concentration der Lösung der Jodstärke ist, wenn 50—60 Ccm. derselben 10 Ccm. Silberlösung beanspruchen. Die Bestimmung des Titres und auch die Analyse nach dieser Methode ist verständlich. Die Methode von Pisani ist bequem zusammen mit der vorigen Methode zu benutzen, indem man sie zur schliesslichen Bestimmung anstatt der Zehntel-Chlornatriumlösung anwendet.

Methode von Volhard. Rhodankalium in salpetersaurer Lösung bewirkt vollständige Ausfällung des Silbers als Rhodansilber. Der Moment des Endes der Reaction wird bestimmt, indem man als Indicator schwefelsaures Eisenoxyd nimmt, auf welches das Rhodankalium erst einwirkt, wenn sämmtliches Silber ausgefällt ist. Die beim Schütteln nicht verschwindende blutrothe Farbe ist der Moment des Endes der Reaction. Nachdem wir hier die Theorie angegeben haben, führen wir die Specialitäten dieser Methode bei den Beispielen (§ 148 b) auf. Diese Methode ist nicht nur genau, sondern ist auch einer vielseitigen Anwendung fähig: Da die Möglichkeit gegeben ist, das Silber in saurer Lösung genau zu bestimmen, so kann diese Methode zur Bestimmung aller Elemente, die durch salpetersaures Silber ausgefällt werden (z. B. zur Bestimmung des Jods, Chlors, Broms u. a.), angewendet werden. Man fällt mit überschüssiger titrirter Silberlösung und bestimmt den Ueberschuss des letzteren.

Die Bestimmung der anderen Metalle auf volumetrischem Wege lassen wir weg. Für viele von ihnen sind keine volumetrischen Methoden bekannt, für Quecksilber und Kupfer gibt es viele Methoden der volumetrischen Bestimmung, die indessen den Reactionen der Gewichtsanalysen an Genauigkeit nachstehen und fast ausschliesslich bei technischen Analysen angewendet werden.

§ 86. III. **Trennungen.** a. *Metalle der IV. Gruppe.* Die Trennung derselben unter einander ist hauptsächlich auf die Eigenschaften, welche schon bei den quantitativen Bestimmungen angewendet wurden und dort abgehandelt sind, gegründet. Die Beschreibung der Methoden ordnen wir nach den characteristischen Eigenschaften der Metalle.

Trennung des Silbers. Silber wird von fast allen Metallen als Chlorsilber unter Beobachtung der in § 84 a angegebenen Bedingungen getrennt. Vom Quecksilberoxydul ist die Trennung auf diesem Wege nicht möglich. Bei Gegenwart von Blei und Quecksilberoxyd ist die Trennung nicht vollkommen genau, wegen der geringen Löslichkeit des Chlorbleis im ersteren, der Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd im anderen Falle. Man kann bis zu gewissem Grade die Fehler vermeiden, wenn man essigsaures Natrium anwendet (dasselbe löst Chlorblei und trägt zu der Unlöslichkeit des Chlorsilbers mit bei); immerhin ist es aber besser Blei und Quecksilber vorher abzuscheiden (s. weiter unten). Ausser den Eigenschaften des Chlorsilbers wird bei den Trennungen von Quecksilber, Kupfer, Cadmium die Eigenschaft des Cyansilbers, in Salpetersäure unlöslich zu sein, angewendet. Zu der Lösung (saure Lösungen müssen vorher neutralisirt werden) fügt man bis zum Verschwinden des Niederschlags Cyankalium und sodann verdünnte Salpetersäure. Das unlöslich zurückbleibende Cyansilber wird nach § 84 a bestimmt. Die Trennungen des Silbers, die auf die Eigenschaften der anderen Metalle gegründet sind, sind weiter unten aufgeführt.

Trennung des Quecksilbers. Die Quecksilberoxydulverbindungen werden (von den Verbindungen des Quecksilberoxydes, Bleis, Kupfers, Cadmiums) ausschliesslich durch Fällen als Quecksilberchlorür unter den in § 84 b angegebenen Bedingungen getrennt. Quecksilber in Oxydverbindungen kann auch (gewöhnlich von Kupfer und Cadmium) als Quecksilberchlorür durch Reduction mit phosphoriger Säure nach Rose (s. § 84 b), getrennt werden. Da wo diese Methode nicht anzuwenden ist, z. B. bei der Trennung des Quecksilbers von Silber und Wismuth, benutzt man die Unlöslichkeit des Schwefelquecksilbers in

verdünnter kochender Salpetersäure (Trennungsmethode von Cadmium und Kupfer). Die Schwefelmetalle werden unter Beobachtung der in § 84 b angegebenen Vorsichtsmassregeln gefällt. Bedingung für die Genauigkeit ist die Abwesenheit von Chlor. Von Blei ist die Trennung auf diesem Wege nicht so genau (s. Trennung des Wismuths). Die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids gestattet dasselbe von Silber, Blei, Kupfer (im Allgemeinen von den Metallen, die nicht flüchtige Chlorverbindungen geben) zu trennen. Die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt (§ 84 b) und die Schwefelmetalle bei 100° getrocknet. Ein beliebiger Theil derselben wird in eine Kugelröhre gebracht, welche mit einer Vorlage, in der sich Wasser befindet, verbunden ist, und wird mit Chlor behandelt. Beim Erhitzen bildet das Chlor flüchtiges Quecksilberchlorid (und Chlorschwefel) und nichtflüchtige Chlorverbindungen der anderen Metalle. Das flüchtige Quecksilberchlorid geht theils in die Vorlage, theils in den hinteren Theil der Kugelröhre, während die nichtflüchtigen Chloride in der Kugel bleiben. Nachdem man in Wasser gelöst hat, wird das Quecksilber alsdann nach § 84 b bestimmt.

Die Trennung des Bleis erfolgt als schwefelsaures Salz (s. § 84 e) von Quecksilber (Oxydverbindungen), Wismuth, Cadmium, Kupfer. Wo diese Methode nicht angewendet werden kann (z. B. bei Gegenwart von Quecksilberoxydulverbindungen) fällt man die Lösung mit kohlensaurem Natrium und erwärmt einige Zeit mit Cyankalium. Kohlensaures Blei wird nicht gelöst (direct wägen kann man dasselbe aber nicht — es enthält Alkali).

Trennung des Wismuths. Die Bildung von Wismuthoxychlorid bei der Einwirkung von Wasser (nach § 84 f) gestattet dasselbe sehr genau von Kupfer und Cadmium zu trennen. Ebenfalls genau wird das Wismuth mit kohlensaurem Natrium und Cyankalium (s. Trennung des Bleis) von Quecksilber, Cadmium, Kupfer getrennt (s. ausserdem die Trennung des Silbers, Quecksilbers, Bleis). In einigen Fällen (von Cadmium) wird das Wismuth auch als chromsaures Salz oder als flüchtiges Wismuthchlorid, nach der beim Quecksilber angegebenen Methode, getrennt. Die letztere Methode ist besonders bei Analysen von Wismuthlegirungen bequem: In die Vorlage bringt man Salzsäure und bestimmt nach der Beendigung der Operation das Wismuth als Oxychlorid.

Die Trennung des Kupfers und Cadmiums von den bereits betrachteten Metallen ist nicht auf die Eigenschaften des Kupfers, sondern die der anderen Metalle gegründet (s. Trennung des Silbers, Quecksilbers, Bleis, Wismuths). Es erübrigt nur noch die Fälle der Trennung des Kupfers anzuführen, bei denen die Eigenschaften dieses Metalles angewendet werden. Die Trennung von Wismuth durch Fällen mit kohlensaurem Ammonium, wobei kohlensaures Wismuth gefällt wird, ist nicht genau. Wegen der Fähigkeit lösliche Ammonium-Doppelverbindungen zu geben, kann das Kupfer von fast allen Metallen getrennt werden. Durch Fällen mit kohlensaurem Natrium und Behandeln des Niederschlages mit Cyankalium trennt man es von Blei und Wismuth (s. Trennung von Blei). Auf die Löslichkeit des Schwefelkupfers in Cyankalium können Methoden zur Trennung von Silber, Quecksilber und Cadmium gegründet werden. Speciell wird diese Methode fast ausschliesslich zur Trennung des Kupfers vom Cadmium angewendet. Die schwachsaure (wenn nöthig vorher neutralisirte) Lösung wird mit Cyankalium gefällt und der Niederschlag im Ueberschuss desselben gelöst. Zu der erhaltenen Lösung fügt man Schwefelwasserstoffwasser (oder Schwefelammonium). Das entstandene Schwefelcadmium (oder Schwefel-

silber, Quecksilber) wird durch Decantation gewaschen und nach § 84 d gewogen. Das Filtrat wird zur Bestimmung des Kupfers eingedampft, indem man Schwefel- und Salpetersäure hinzufügt bis keine Blausäure mehr entweicht, und das Kupfer entweder als Oxyd oder Schwefelkupfer ausgefällt (s. § 84 c). — Nach der Methode von Rivot wird die Lösung, die keine Salpetersäure und Chlor enthalten darf, bei Gegenwart von schwefliger (oder phosphoriger) Säure mit Rhodankalium gefällt. Nach dem Absetzenlassen filtrirt man das Kupferrhodanür und führt es in Kupfersulfür (nach der Methode von Rose) über. Im Filtrate wird das Cadmium als Schwefelcadmium gefällt (§ 84 d). Nach Hofmann werden die Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 5 Thl. Wasser) gekocht, Schwefelcadmium wird dadurch gelöst. Das unlösliche Schwefelkupfer wird nach § 84 c bestimmt.

b. *Die Trennung der Metalle der IV. Gruppe von den Metallen der III., II. I. Gruppe* ist ausschliesslich auf die Eigenschaften der Metalle der IV. Gruppe, indem man die beschriebenen Trennungsmethoden anwendet, gegründet. — *Eine allgemeine Methode* ist die Fällung mit Schwefelwasserstoff, die Trennung der IV. Gruppe als Schwefelmetalle. Bei der Trennung von den Metallen der I. und II. Gruppe nach dieser Reaction spielt die Beschaffenheit der Lösung keine Rolle; bei der Trennung von den Metallen der III. Gruppe hingegen verlangen die Concentration und Menge der Säure Vorsichtsmassregeln. Bei sehr verdünnter Säure kann von den Metallen der III. Gruppe Zink mit abgeschieden werden; bei starker Säure kann Cadmium in Lösung bleiben (auch Blei und andere Metalle). Das Ansäuern der Lösung geschieht immer mit Salzsäure und nur dann, wenn diese nicht genommen werden kann, nimmt man Salpeter- oder Schwefelsäure (in diesem Falle muss die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt werden). Speciell bei der Trennung des Kupfers von Zink wiederholt man die Fällung zwei Mal, um das Schwefelzink aus dem Niederschlage zu entfernen; bei der Trennung des Kupfers von Nickel und Kobalt ist eine doppelte Fällung bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Salzsäure nicht nothwendig. Bei der Trennung des Cadmiums vom Zink ist es auch besser zwei Mal Schwefelcadmium zu fällen, indem man die Lösung nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffes mit Schwefelwasserstoffwasser bis zur vollständigen Fällung des Cadmiums behandelt. Bei der doppelten Fällung werden die bei der ersten Fällung erhaltenen, getrockneten Schwefelmetalle in Königswasser gelöst, zur Trockne verdampft, in Salzsäure gelöst und von Neuem mit Schwefelwasserstoff gefällt. — *Specielle Methoden. Silber.* Durch Fällen mit Salzsäure nach § 84 a. *Quecksilber.* Die Oxydulverbindungen werden mit Salzsäure nach § 84 b gefällt; die Oxydverbindungen werden mit phosphoriger Säure bei Gegenwart von Salzsäure nach der Methode von Rose, § 84 b, reducirt. *Blei* mit Schwefelsäure nach § 84 e. Schwefelsaures Baryum kann von schwefelsaurem Blei durch Behandeln mit kaltem kohlensaurem Ammonium getrennt werden (Blei geht in kohlensaures Salz über und wird durch verdünnte Salpetersäure entfernt). Man kann auch den ausgewaschenen Niederschlag der schwefelsauren Salze in ein Glas spülen und in der Kälte mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium behandeln — schwefelsaures Blei wird gelöst (Blei wird alsdann als Schwefelblei bestimmt). *Kupfer* durch Fällen einer kochenden mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit unterschwefligsaurem Natrium, bis kein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer, der weiter nach § 84 c behandelt wird, entsteht. Bei dieser Methode entfernt man, wenn viel Salz- oder

Salpetersäure zugegen ist, dieselben durch Eindampfen mit Schwefelsäure. — Besonders gut lässt sich das Kupfer vom Zink mit Rhodankalium trennen (s. § 86, Trennung des Kupfers), auch so vom Eisen. *Wismuth* als Oxychlorid, nach § 24 f (mit Ausschluss von Eisen). Cadmium mit Schwefelwasserstoff wie in § 84 d angegeben ist.

Anhang.

1.

Analyse von Verbindungen der Metalle der IV. Gruppe. Bei dieser Gruppe der Metalle sind sowohl die natürlichen Verbindungen als auch die vielzähligen Legirungen und andere künstliche Producte, die aus den betrachteten Metallen bestehen, wichtig. Mehrere der Metalle dieser Gruppe finden sich in der Natur im metallischen Zustande (Wismuth und Kupfer, seltener Silber und Quecksilber). Als Schwefelmetalle finden sich hauptsächlich die Bleierze (Bleiglanz), die Erze des Quecksilbers (Zinnober), auch die des Silbers (oft in Verbindung mit Schwefelantimon, Schwefelquecksilber, -Kupfer, -Arsenik, Fahlerze) und des Kupfers (Kupferkies). Bleiglanz enthält gewöhnlich Silber. Weniger wichtig ist der Greenokit (Schwefelcadmium). Die Analyse dieser Verbindungen wird sehr verschieden ausgeführt: Bleiglanz wird gewöhnlich mit Salpetersäure in schwefelsaures Blei übergeführt, Zinnober wird in Salzsäure oder Salpetersäure, indem man gleichzeitig chlorsaures Kalium zufügt, gelöst; die Analyse der Fahlerze, eine der complicirtesten Analysen (s. Abtheilung IV. bei den Beispielen), geschieht gewöhnlich durch Behandeln mit Chlor (s. § 86. Trennung des Quecksilbers). Von Blei und Kupfer finden sich auch die kohlensauren Salze in der Natur (Weissbleierz, Malachit), sie sind in Säuren löslich. Kupfer findet sich auch als Oxydul (Rothkupfererz). — Die Analyse mehrerer Legirungen ist unter den Beispielen aufgeführt (Bronce, Messing, Argentan u. A.)

2.

Benutzung der Verbindungen der Metalle der IV. Gruppe bei der Analyse. Bei der Analyse werden hauptsächlich die Verbindungen des Quecksilbers und Bleis angewendet. Die Zersetzbarkeit der Quecksilberverbindungen beim Erhitzen und die Flüchtigkeit des Quecksilbers selbst, machen die Anwendung dieser Verbindungen bei quantitativen analytischen Arbeiten äusserst nützlich und bequem. Wir erinnern an Fälle der Anwendung von Quecksilberverbindungen bei der Analyse, denen wir schon begegnet sind: die Ausscheidung der Magnesia (bei der Trennung von den Alkalien, § 32) mit Quecksilberoxyd; Zerlegung der Cyandoppelsalze (wird bei der Trennung von Kobalt angewendet (§ 66); ausserdem die Bildung von Quecksilbersalzen mit Chromsäure (§ 44 b) und Kobaltcyanwasserstoffsäure (§ 63). Beim Erhitzen aller dieser Verbindungen werden das Quecksilber und die übrigen flüchtigen Bestandtheile der Verbindungen entfernt, die zurückbleibende nichtflüchtige Verbindung: Magnesia, Nickeloxydul, Chromoxyd, Kobaltoxyduloxyd wird gewogen. Ausserdem gibt das Quecksilberoxyd leicht Sauerstoff ab und kann als Oxydationsmittel dienen: so gibt Schwefelantimon beim Glühen

mit Quecksilberoxyd Antimonoxyduloxyd (s. V. Gruppe, Antimon). — Die leichte Zersetzbarkeit (Sauerstoffabgabe) macht die höheren Oxydationsstufen des Bleis, namentlich das Bleisuperoxyd, bei der Analyse als Oxydationsmittel anwendbar: so z. B. die Oxydation des Chromoxydes zu Chromsäure (§ 40), die Oxydation des Manganoxyduls zu Mangansäure (§ 51 b).

3.

Palladium,	Rhodium,	Ruthenium und	Osmium.
Pd = 106,6.	Rh = 104,4.	Ru = 104,4	Os = 199.

§ 87. Diese Metalle bilden Begleiter des Platins und finden sich zusammen mit demselben (und mit Iridium). Obgleich das Platin und Iridium zu der V. Gruppe gehören, müssen wir doch auf sie hinweisen, da sie die Typen der vorstehenden Metalle sind. Die Platinmetalle geben zwei Gruppen: Platin, Iridium, Osmium bilden die erste, Palladium, Rhodium, Ruthenium die zweite Gruppe. Die Platinmetalle geben Oxyde mit sehr schwach basischen Eigenschaften, die höheren Oxydationsstufen von Osmium, Ruthenium, weniger von Rhodium, sind Säuren. Die höheren Chlorverbindungen der Platinmetalle, RCl_4 (R = Metall) verbinden sich mit den anderen Chlormetallen und geben mehrere Reihen von Verbindungen. Die höheren Chlorverbindungen verlieren leicht Chlor und gehen in niedere über. Andererseits sind die Chlormetalle RCl_4 und auch RCl_2 fähig sich mit Ammoniak zu verbinden, und eine andere Reihe von ammoniakalischen Verbindungen zu geben, als deren Repräsentanten wiederum die Platinammoniakverbindungen genommen werden können. Alle diese Verbindungen kommen wie die Mehrzahl der Doppelverbindungen (z. B. Cyan- oder salpetrigsaure) bei der Analyse vor. In geringerem Grade wichtig für analytische Operationen ist die Bildung der Osmium- und Rutheniumsäure. Wenn wir nach den analytischen Merkmalen gehen, müssen wir diese Metalle von den mit ihnen ähnlichen Metallen der V. Gruppe, Platin und Iridium, die am besten studirt sind, abtrennen: deshalb werden auch die Eigenschaften der Platinmetalle dieser Gruppe erst nach dem Studium des Platins und Iridiums, deren Eigenschaften bei der V. Gruppe erklärt sind, deutlich: Mit Ausschluss des Palladiums und vielleicht auch des Osmiums sind die übrigen Metalle, besonders das Rhodium und Ruthenium, wenig untersucht, ihre Reactionen sind sehr widersprechend. Bunsen meint, dass die Verbindungen derselben noch nicht völlig rein erhalten worden sind, gleichzeitig nimmt er die wahrscheinliche Existenz neuer Platinmetalle (wenigstens eines) an, die aber bis jetzt noch nicht abgeschieden worden sind. Dies ist deshalb nicht auffällig, weil die qualitativen Reactionen bei diesen Metallen fast gar nicht studirt sind. Trennungsmethoden, die genau sind, sind in vielen Fällen nicht bekannt; um sich etwas mit denselben bekannt zu machen und auch im Allgemeinen um die Reactionen dieser Metalle kennen zu lernen, führen wir am Schluss die Analyse der sogenannten Platinrückstände auf.

Palladium, Pd = 106,6. Das Palladium findet sich theils im metallischen Zustande, bisweilen zusammen mit Gold und Silber und auch als Begleiter des Platins in den Platinerzen. Das Palladium ist grau (dunkler als Platin), beim Erwärmen an der Luft oxydirt es sich (es wird blau), bei weiterem Erhitzen wird das Oxyd aber wieder zerstört. In Salpetersäure ist es schwer löslich (leichter in solcher, die salpetrige

Säure enthält), in Schwefelsäure und Salzsäure ist es selbst beim Kochen kaum löslich, leicht löslich ist es in Königswasser, und nachdem es mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden ist. Das Palladium gibt wie das Platin mit Sauerstoff das Oxydul PdO und das Oxyd PdO_2: das erstere ist die gewöhnlichste Verbindung. Chlorverbindungen gibt es zwei, Pallandiumchlorid $PdCl_4$ wird beim Lösen des Palladiums in Königswasser erhalten, und verbindet sich mit anderen Chlormetallen, z. B. K_2PdCl_6. Palladiumchlorid verliert leicht Chlor und geht in Palladiumchlorür $PdCl_2$ über. Dieser Verbindung entsprechen die anderen Oxydulsalze (die gewöhnlich braun sind), von ihnen ist das schwefelsaure und salpetersaure Salz in Wasser löslich. Die Palladiumverbindungen werden grösstentheils in der Glühhitze zersetzt und geben metallisches Palladium.

Reactionen der Palladiumoxydulsalze. Palladiumoxydul PdO. Bei der Einwirkung von Aetzkali wird ein dunkelbrauner Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist, gefällt; aus kochender Lösung wird braunes Palladiumoxydulhydrat gefällt (wasserfreies Oxydul ist schwarz).

Palladium-Ammoniakverbindungen. Ammoniak gibt einen fleischrothen Niederschlag $PdCl_2NH_3$, der sich im Ueberschuss von Ammoniak löst; bei der Einwirkung von Salzsäure auf diese Lösung wird ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $Pd(NH_3Cl)_2$ erhalten. Die anderen Palladiumsalze geben nur bei Gegenwart von Salzsäure Reactionen.

Palladiumcyanür, $PdCy_2$ wird durch Fällen mit Quecksilbercyanür erhalten. Es ist ein weisser, gallertartiger, in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag; er löst sich in Ammoniak und Cyankalium (indem er K_2PdCy_4 bildet).

Palladiumjodür PdJ_2 ist schwarz und wird durch Fällen der Palladiumverbindungen mit Jodwasserstoff oder Jodkalium erhalten.

Palladiumsulfür, PdS ist schwarz und löst sich in Salzsäure und Königswasser.

Das salpetrigsaure Doppelsalz, $K_2Pd(NO_2)_4$ wird als gelber krystallinischer Niederschlag bei der Fällung von Palladiumlösungen mit salpetersaurem Kalium erhalten.

Reductionsreactionen. Wie die Platinsalze werden auch die Palladiumsalze sehr leicht reducirt. Eisenvitriol bildet langsam einen schwarzen Niederschlag von metallischem Palladium (am besten aus dem salpetersauren Salze). Zinnchlorür bildet einen schwarzen Niederschlag und eine grüne Lösung.

Die quantitative Bestimmung des Palladiums in den Oxydulsalzen geschieht gewöhnlich als metallisches Palladium, welches vorher als Palladiumcyanür gefällt worden ist (mit Quecksilbercyanür bei Abwesenheit von Salpetersäure), oder durch Fällen als Palladiumsulfür und Glühen desselben. In den Oxydsalzen als K_2PdCl_6; die Methode ist dieselbe wie beim Platin (s. V. Gruppe).

Rhodium, Rh = 104,4. Rhodium findet sich ausschliesslich in den Platinerzen. Es ist fast weiss, schmilzt sehr schwer und wird beim Glühen an der Luft blau (eine oberflächliche Verbindung mit Sauerstoff), schliesslich aber wieder blank. Das Rhodium löst sich in gar keiner Säure; in Königswasser ist es nur in Platin- oder Kupferlegirungen löslich (in Legirung mit Gold und Silber ist es unlöslich), in schmelzender Phosphorsäure und beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium löst es sich und gibt ein Oxydsalz, z. B. $RhK_3(SO_4)_3$. Beim Behandeln des Metalles mit Chlor bei Gegenwart von Chlornatrium wird das lös-

liche Salz Na_3RhCl_6 gebildet. Rhodium gibt mehrere Sauerstoffverbindungen. Das wasserfreie Oxyd Rh_2O_3 ist in Säuren unlöslich (in den weiter oben angeführten Verbindungen ist es löslich). Das Hydrat $Rh(HO)_3$ löst sich ebenfalls sehr schwer in Säuren, das Hydrat $Rh(HO)_3 + H_2O$ löst sich dagegen sehr leicht. Die löslichen Rhodiumsalze geben rosenrothe Lösungen.

Reactionen der Rhodiumoxydsalze. Rhodiumsulfür. Schwefelwasserstoff fällt nur in der Wärme (und selbst dann nicht vollständig) einen dunkelbraunen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich ist.

Oxydhydrat. Aetzkali fällt zuerst einen gelben Niederschlag von Oxydhydrat, $Rh(HO)_3 + H_2O$, der bei gewöhnlicher Temperatur im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Beim Kochen wird das gallertartige dunkelbraune Hydrat $Rh(HO)_3$ ausgeschieden. In der Lösung von $RhNa_3Cl_6$ entsteht nicht sofort ein Niederschlag, sondern erst nach einiger Zeit; durch Alkoholzusatz wird direct schwarzes Hydrat gefällt. Das Oxydhydrat wird auch durch andere Salze, z. B. durch phosphorsaures Natrium braun ausgefällt.

Ammoniak-Verbindung. Ammoniak gibt einen gelben Niederschlag des Oxydhydrates oder, wenn Chlorverbindungen zugegen sind, von $Rh(NH_3)_5Cl_3$, der im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Erwärmen und auch in Salzsäure löslich ist.

Salpetrigsaures Doppelsalz. Salpetrigsaures Kalium fällt beim Erwärmen einen orangegelben Niederschlag des salpetrigsauren Doppelsalzes von Rhodium und Kalium.

Reductionsreactionen. Die Rhodiumverbindungen werden bei der Einwirkung von Wasserstoff reducirt, was characteristisch ist; aus einer Lösung wird Rhodium auch durch Zink abgeschieden.

Ruthenium, Ru = 104,4. Ruthenium findet sich ausschliesslich in den Platinerzen. Es löst sich kaum in Königswasser (in saurem schwefelsaurem Kalium ist es unlöslich), wohl aber beim Schmelzen mit Aetzkali, zumal wenn man etwas Salpeter zusetzt; hierbei wird ruthensaures Kalium K_2RuO_4 gebildet, aus dem Säuren Oxydhydrat fällen. Chlor gibt bei Gegenwart von Chlorkalium und bei hoher Temperatur K_2RuCl_5. Das Ruthenium verbindet sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Ruthensäure-Anhydrid, RuO_4, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, ist aber sehr leicht flüchtig und wird von Säuren und Alkalien zersetzt. Das wasserfreie Oxyd, Ru_2O_3, ist in Säuren unlöslich; das Hydrat löst sich leicht in Salzsäure. Von den Salzen mit sauerstoffhaltigen Säuren ist nur das schwefelsaure Salz bekannt; die gewöhnlichen löslichen Salze desselben sind Chlordoppelverbindungen, z. B. K_2RuCl_5 und K_2RuCl_6. Die Chlorverbindungen sind $RuCl_2$, $RuCl_3$ und $RuCl_4$.

Reactionen der Rutheniumsalze. Aetzkali fällt schwarzes Oxydhydrat. Schwefelruthenium, RuS_2: Schwefelwasserstoff erzeugt anfangs keinen Niederschlag, nach einiger Zeit aber wird die Flüssigkeit blau und ein schwarzer Niederschlag fällt aus (Schwefelammonium fällt denselben sofort). Salpetrigsaures Kalium fällt die Rutheniumsalze nicht (die salpetrigsauren Doppelsalze sind löslich). Schwefelammonium erzeugt in jeder Salzlösung eine characteristische zinnoberrothe Färbung (Reduction erfolgt). Rhodankalium gibt eine characteristische purpurrothe beim Erwärmen violett werdende Färbung. Zink scheidet metallisches Ruthenium aus, wobei sich die Lösung vorher blau färbt.

Osmium, Os = 199,2. Osmium findet sich in den Platinerzen und im Osmium-Iridium. Das Osmium gibt zwei Verbindungen mit Chlor $OsCl_2$ und $OsCl_4$, die fähig sind sich mit den Chloralkalien u. a. zu

verbinden. Es gibt sehr viele Sauerstoffverbindungen, wir betrachten nur die höheren. Das metallische Osmium oxydirt sich sehr leicht, es verbrennt in der Flamme. Hierbei, sowie bei der Einwirkung von Salpetersäure, Königswasser, feuchtem Chlorgas beim Erwärmen, gibt es das flüchtige (sehr giftige) Osmiumsäureanhydrid OsO_4. Es wird auch aus den niederen Oxydationsstufen des Osmiums gebildet und verbindet sich mit den Alkalien (kohlensaure Salze zersetzt es nicht); die Salze derselben sind wenig beständig (die Formeln sind nicht bestimmt). Sie gehen leicht in unterosmiumsaure Salze über (z. B. K_2OsO_4), zumal beim Kochen mit Aetzalkalien (unter Ausscheidung von Osmiumsäureanhydrid, was characteristisch ist) Die wässrige Lösung der Osmiumsäure entfärbt Indigo; scheidet aus Jodkalium Jod ab; oxydirt Alkohol zu Aldehyd. Eisenvitriol und Zinnchlorür reduciren die Osmiumsäure. Schwefelwasserstoff fällt aus Osmiumsäurelösungen nur bei Gegenwart von irgend einer starken Mineralsäure schwarzbraunes Osmiumsulfid. Das metallische Osmium lässt sich leicht sowohl aus Lösungen als auch aus festen Verbindungen erhalten. Zink und auch Ameisensäure wirken auf Lösungen ein; beim Glühen der Osmiumverbindungen im Wasserstoffstrome wird metallisches Osmium erhalten.

Analyse und Verarbeitung der Platinerze und Platinrückstände. Wenn wir auch nicht auf die Specialitäten des Processes der Verarbeitung eingehen, so weisen wir doch auf die hauptsächlichsten Momente, die die Trennung der Platinmetalle befördern, hin. Bei der Beschreibung legen wir die Arbeiten von Wöhler, Deville und Bunsen zu Grunde.

a. *Platinerze, Methode von Wöhler.* Die Platinerze enthalten gewöhnlich Körner und Blättchen von Osmium-Iridium und bisweilen von Gold. Gold wird durch Kochen mit sehr verdünntem Königswasser ausgezogen (aus dieser Lösung wird es durch Oxalsäure gefällt). Der ausgewaschene Niederschlag wird behufs Ausziehung des Platins wiederholt mit stärkerem Königswasser (5 Thl. rauchende HCl, 1 Thl. rauchende NHO_3) behandelt und die Säure verjagt. Das Destillat, welches Osmiumsäureanhydrid enthält, wird auf Osmium verarbeitet (s. weiter unten). Der in Königswasser unlösliche Rückstand besteht aus Osmium-Iridium (das bei der Analyse auf einem gewogenen Filter gesammelt wird) und anderen Beimengungen (1. Rückstand — die Verarbeitung desselben s. später). Die erhaltene Königswasserlösung wird zur Trockne verdampft, auf 150° erhitzt (behufs Ueberführung des Iridiums in $IrCl_3$), in schwacher Salzsäure gelöst, und mit Chlorammonium Platinsalmiak abgeschieden (das Platin wird durch Glühen mit Oxalsäure erhalten; dasselbe muss zur vollständigen Entfernung des Iridiums noch ein Mal mit Königswasser behandelt werden). Aus der Mutterlauge vom Platinsalmiak erhält man, nachdem man dieselbe mit Chlor gesättigt, zur Trockne verdampft und mit Alkohol (80° Tr.) ausgewaschen hat, das darin enthaltene Palladium, Rhodium, Iridium (und Platin). Man behandelt mit einer Lösung von Chlorammonium[1]): in der entstehenden rothen Lösung ist alles Palladium und Rhodium; zu ihrer Trennung wird die Lösung eingedampft, geglüht und die Metalle mit Wasserstoff reducirt. Durch Lösen in verdünntem Königswasser wird die Hauptmasse des Palladiums ausgezogen, welches man reinigt, indem man die Lösung mit Alkali neutralisirt, mit Cyanquecksilber $PdCy_2$ fällt und letzteres durch Glühen im Wasserstoffstrome in Metall überführt. — Das Rhodium wird einer

1) Vergl. die Methode von Bunsen.

weiteren Reinigung nicht unterzogen, durch Eindampfen und Glühen erhält man Rhodiumoxyd, welches mit Wasserstoff reducirt wird. — Der in Chlorammonium unlösliche Rückstand (s. weiter oben) wird mit einer Chlorkaliumlösung behandelt, das Platin gibt hierbei schwer lösliche Chlorplatinate, während Iridium in Lösung geht. Die Lösung wird eingedampft, mit Salpeter geglüht und mit Wasser ausgewaschen. Das zurückbleibende Iridiumoxyd wird mit Wasserstoff reducirt.

Methode von Deville und Debrai. Die Bestimmung des Sandes geschieht durch Schmelzen von 2 Gr. Erz mit 7 Gr. reinem Silber und 10 Gr. geschmolzenem Borax. Der Sand wird vom Borax gelöst und die Platinmetalle und das Silber bilden einen Regulus. Das Gewicht desselben von dem Gewicht des Erzes und des Silbers abgezogen, ergibt die Menge des Sandes. Die Bestimmung des Osmium-Iridiums ist dieselbe wie nach der Methode von Wöhler. Die bei dieser Operation erhaltene Lösung verdampft man mit Chlorammonium bei niederer Temperatur fast zur Trockne; indem man die bei der Methode von Wöhler angegebenen Bedingungen beobachtet, fällt man die Platin- und Iridiumdoppelsalze und trennt die Metalle, nachdem man sie reducirt hat, mit Königswasser. Das Filtrat von den Salmiakverbindungen des Platins und Iridiums wird zur Trockne verdampft und in einem gewogenen Tiegel, nachdem man mit Schwefelammonium befeuchtet und 2 Gr. Schwefel zugesetzt hat, zum Rothglühen erhitzt. Man erhält hierbei Fe_3S_4, Cu_2S und Pd, Rh und Au. Durch concentrirte Salpetersäure wird Palladium, Eisen und Kupfer ausgezogen, man verdampft deren Lösung zur Trockne, glüht und behandelt mit Salzsäure, die nur Eisen und Kupfer löst. Rhodium und Gold werden durch Behandeln mit verdünntem Königswasser getrennt.

b. *Osmium-Iridium.* Durch Schlämmen erhält man Körner von Osmium-Iridium (aus ihnen wird Ruthenium erhalten). Für die Analyse des *Osmium-Iridiums* (2 Gr.) schlägt Wöhler vor mit Baryumsuperoxyd (6 Gr.) und salpetersaurem Baryum (2 Gr.) zu schmelzen. Nach zweistündigem Glühen wird die Masse mit Wasser, Salzsäure (und Salpetersäure) behandelt und in einer Retorte Osmiumanhydrid abdestillirt, welches von vorgelegtem Ammoniak absorbirt wird. Die Masse wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure das Baryum abgeschieden und mit Chlorammonium (8 Gr.) fast bis zur Trockne verdampft. Beim Behandeln mit Alkohol bleibt das Iridiumdoppelsalz zurück. Aus demselben wird das Iridium durch Reduction mit Wasserstoff erhalten, dasselbe enthält aber noch Ruthenium, welches durch Schmelzen mit Aetzkali und chlorsaurem Kalium ausgezogen werden kann. Aus der Schmelze, die Rutheniumsalz enthält, wird mit Salpetersäure Rutheniumoxydul abgeschieden. Rhodium, welches in der Lösung nach dem Behandeln mit Alkohol enthalten ist, wird auch hier nicht weiter gereinigt, sondern wie unter a (angegeben, behandelt). — Bei der Analyse des Osmium-Iridiums schmilzt man dasselbe nach Deville und Debrai, ohne es vorher zu zerkleinern und löst die Schmelze in Salzsäure. Die weitere Behandlung ist wie nach der Methode von Wöhler; zur Trennung des Rhodiums wird nur die weiter oben angegebene Behandlung mit Schwefel angewendet.

c. *Analyse des in Königswasser unlöslichen Rückstandes* (erster Rückstand). Dieser Rückstand enthält alle Platinmetalle, auch Osmium-Iridium. Der (vom Osmium-Iridium) abgeschlämmte Rückstand wird mit Chlornatrium gemischt und in einer Porzellanröhre unter Erhitzen mit feuchtem Chlor behandelt. Das Osmium geht in Osmiumsäureanhydrid

über und wird in einer mit Ammoniak gefüllten Vorlage aufgefangen (metallisches Osmium wird aus dieser Lösung durch Eindampfen mit Chlorammonium und Glühen erhalten). In der Röhre sind Doppelverbindungen der Platinmetalle mit Chlornatrium gebildet worden. Man löst dieselben in Wasser, fügt Salpetersäure zu, und destillirt den Rest von Osmiumsäureanhydrid. Aus der erhaltenen, eingedampften Lösung wird, wenn man Chlorkalium oder Chlorammonium zusetzt, beim Abkühlen K_2IrCl_6 gefällt (die Darstellung von Iridium aus demselben ist weiter oben angegeben). Die verbleibende Lösung wird zur Trockne verdampft, indem man gleichzeitig kohlensaures Natrium zusetzt, und schwach geglüht. Beim Behandeln mit Wasser (Wasser zieht chromsaures Alkali aus, welches von Chromeisenstein, der sich in Platinerzen findet, herkommt), bleiben die Oxyde der Platinmetalle Ir, Ru, Rh und Eisenoxyd zurück. Dieselben werden mit Wasserstoff reducirt, und Eisen mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Aus dem Rückstande wird beim Behandeln mit verdünntem Königswasser Platin, Rhodium und Palladium ausgezogen. Die Trennung derselben ist bei der Analyse der Platinerze angegeben; die Trennung des Iridiums vom Ruthenium (welches nicht immer, sondern gewöhnlich nur im Osmium-Iridium vorhanden ist) ist bei der Analyse des Osmium-Iridiums erklärt.

Methode von Deville und Debrai. 50 Gr. des Rückstandes werden mit 150 Gr. Glätte und 50 Gr. Blei geschmolzen. Die Schmelze wird mit verdünnter Salpetersäure bei 100^0 behandelt. Blei und Palladium werden gelöst: nachdem man das Blei mit Schwefelsäure entfernt und zur Trockne verdampft hat, löst man in Wasser und fällt das Palladium als Palladiumcyanür. Das in Salpetersäure Unlösliche wird, nach dem Waschen mit heissem Wasser und Trocknen, mit Königswasser behandelt. Das in demselben Unlösliche ist Osmium-Iridium. Die Analyse der Lösung geschieht dann weiter, wie bei der Analyse der Erze nach der Methode von Deville und Debrai angegeben worden ist.

d. *Der zweite Rückstand* wird bei der Darstellung des Platins durch Fällen der Mutterlaugen vom Platinsalmiak mit metallischem Eisen erhalten. Er ist besonders reich an Rhodium und Palladium, enthält indessen auch alle anderen Metalle (ausserdem Sand, Eisen, Kupfer und andere Beimengungen). Dieser Rückstand ist schwarz. Nach Wöhler behandelt man denselben (nach dem Schmelzen mit Soda) wie den ersten Rückstand. Deville und Debrai wenden zur Analyse desselben auch fast die unveränderte Methode wie die des ersten Rückstandes an. Bunsen gibt zu seiner Behandlung einen neuen Weg an. Indem wir die *Methode Bunsens* mittheilen, müssen wir bemerken, dass die Trennung der Platinmetalle auf viele von demselben noch nicht publicirte Reactionen gegründet ist. Wir betrachten die Methode von Bunsen nach den einzelnen Stadien.

Ausscheidung des Platins und Palladiums und ihre Trennung. Der Rückstand wird mit dem dritten Theile seines Gewichtes Chlorammonium bis zu dessen vollständiger Verflüchtigung geglüht. Iridium, Ruthenium, Rhodium werden dadurch in Säuren unlöslich. Wenn man nun mit Salpetersäure und dann mit Wasser behandelt, werden Platin und Palladium (welche reducirt wurden) als $PtCl_4$ und $PdCl_2$ gelöst (durch Zersetzung der Chlormetalle wird Salzsäure gebildet, welche Königswasser gibt). Die Trennung derselben geschieht mit Chlorkalium, Platin bildet K_2PtCl_6. Nachdem man abfiltrirt hat, behandelt man die Lösung mit Chlor (behufs Ueberführung des $PdCl_2$ in $PdCl_4$). Dabei wird unreines K_2PdCl_6 erhalten. Man wägt dasselbe, indem man es

mit Oxalsäure wieder zu $PdCl_2$ reducirt: Beim Behandeln mit Chlorkalium wird von neuem Kaliumplatinchlorid ausgefällt. Aus der Lösung wird ein Theil des Palladiums beim Eindampfen als K_2PdCl_4 abgeschieden, der Rest wird mit Jodkalium als PdJ_2 gefällt.

Abscheidung des Rutheniums. Der beim Behandeln mit Salpetersäure unlösliche Rückstand wird mit Zink (1 Thl. auf 8 Thl. Zink) geschmolzen und dabei die Oberfläche des Zinks fortwährend mit Chlorammonium bestreut. Diese Manipulation erleichtert das Schmelzen ungemein, weil die Platinmetalle (die zum Theil im oxydirten Zustande im Rückstande sind) reducirt werden: ausserdem bleibt der Sand (überhaupt die steinigen Bestandtheile des Erzes) in der oberen Schicht des Chlorzinks über dem Regulus. Letzterer wird granulirt und mit Salzsäure behandelt. Es ist bemerkenswerth, dass dabei in der Salzsäure auch Blei und Kupfer gelöst werden (Zink und die Platinmetalle bilden ein galvanisches Element), ausserdem natürlich auch Eisen und Zink. Durch diesen Process werden die anderen Metalle (aus dem Erze) entfernt. Unlöslich in Salzsäure bleibt ein schwarzes Pulver der Platinmetalle (Iridium, Rhodium, wenig Ruthenium), welches mit wasserfreiem Chlorbaryum (4 Theilen) gemengt und in kleinen Portionen vertheilt, in Kölbchen mit Chlor unter Erwärmen behandelt wird. Wenn man dann die Masse mit Wasser behandelt, bleibt ein unlösliches schwarzes Pulver, welches alles Ruthenium (und wenig Iridium und Rhodium) enthält, zurück.

Trennung des Rhodiums und Iridiums. Aus der wässrigen Lösung, die bei der vorhergehenden Methode erhalten wurde, scheidet man, nachdem man das Baryum mit Schwefelsäure vorsichtig, unter Vermeidung von Ueberschuss der letzteren, ausgefällt hat, die Platinmetalle mit Wasserstoff ab (bei 100° — wir unterlassen die Beschreibung des Verfahrens); zuerst werden Platin und Palladium, dann Rhodium, schliesslich Iridium abgeschieden. Man reinigt dieselben durch Lösen in Königswasser, das unreine Iridium und Rhodium wird von Neuem bei Gegenwart von Chlorbaryum mit Chlor behandelt. Nachdem man mit Wasser behandelt und das Baryum entfernt hat, dampft man die Lösung mit Salzsäure ein, filtrirt und fällt mit überschüssigem sauren schwefligsauren Natrium. Nach einigen Tagen wird das Rhodium vollständig als reines citronengelbes schwefligsaures Doppelsalz abgeschieden, wobei gleichzeitig die vorher braune Lösung vollkommen entfärbt wird. Beim Erwärmen der Lösung wird noch einmal derselbe Niederschlag, aber mit Iridiumsalz gemengt abgeschieden. Die abfiltrirte Lösung gibt beim Eindampfen auf dem Wasserbade Iridiumsalz (es kann sein, dass dieses noch ein unbekanntes Metall enthält). Die schliessliche Trennung des Iridiums und Rhodiums besteht in dem Behandeln der schwefligsauren Salze mit concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure. Beim Behandeln mit Wasser geht Iridium als schwefelsaures Salz in Lösung, Rhodium bleibt als unlösliches schwefelsaures Natrium-Doppelsalz (welches noch nicht näher beschrieben ist) zurück. Die Darstellung der Metalle selbst geschieht nach bekannter Methode. Wir fügen noch hinzu, dass behufs vollständiger Reinigung der Producte, alle diese Operationen einige Male vorgenommen werden müssen.

Fünfte Gruppe der Metalle.

Zinn, Antimon, Arsen, Gold, Platin (Iridium, Molybdän, Wolfram, Vanadin, Selen, Tellur).

§ 88. Die Metalle dieser Gruppe werden durch die Unlöslichkeit der Schwefelmetalle in schwachen Säuren characterisirt. Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung ihre Schwefelverbindungen. Von den Schwefelmetallen der IV. Gruppe der Metalle unterscheiden sie sich durch die Löslichkeit in Schwefelammonium und anderen löslichen Schwefelmetallen (z. B. Schwefelkalium, -natrium u. a.), indem sie lösliche Sulfosalze bilden. Die Sulfosalze werden bei den Bedingungen der Analyse nur aus den höheren Schwefelverbindungen (für diejenigen Metalle, welche mehrere Verbindungen eingehen) gebildet, die niedrigen Verbindungen gehen dabei in die höheren über. Die Lösungen der Sulfosalze gehen bei der Einwirkung von Säuren wieder in die unlöslichen Schwefelverbindungen der Metalle dieser Gruppe über (nur in die höhere Schwefelverbindung, wenn das betr. Metall mehrere eingeht).

Bestimmung der Untergruppen. Die Metalle der fünften Gruppe unterscheiden sich scharf von einander: Antimon, Arsen und Zinn geben leicht bei höherer Temperatur die beständigen höheren Oxydationsstufen, Arsensäure, Zinnsäure und Antimonsäure. Diese Säuren werden durch Zusammenschmelzen von Verbindungen der betr. Metalle mit kohlensaurem Natrium und Salpeter gebildet; bei der Reaction wird ein Alkalisalz der genannten Säuren gebildet. Die Sauerstoffverbindungen von Gold und Platin, sowie grösstentheils auch die anderen Verbindungen genannter Metalle, werden beim Erhitzen in Sauerstoff und Gold oder Platin gespalten; bei der oben angegebenen Reaction des Schmelzens werden die Metalle selbst aus ihren Verbindungen erhalten. Die leichte Abscheidbarkeit des Goldes und Platins erfordert für dieselben andere Reactionen, die in ihrem Wesen von denen, welche bei der Analyse der Verbindungen des Arsens, Antimons und Zinns angewendet werden, verschieden sind. Ein Unterschied von geringerer Wichtigkeit der Metalle der V. Gruppe ist die Unlöslichkeit von Schwefelgold und Schwefelplatin in kochender Salz- oder Salpetersäure, während die Schwefelverbindungen des Arsens, Zinns und Antimons in den genannten Säuren löslich sind. Auf Grund der angegebenen Unterschiede theilen wir behufs besserer Uebersicht die Metalle der V. Gruppe in folgende Untergruppen:

1. Untergruppe: Zinn, Antimon, Arsen;
2. Untergruppe: Gold, Platin.

Erste Untergruppe der fünften Gruppe der Metalle.

Zinn, Antimon, Arsen.

Zinn, Antimon und Arsen geben zwei Reihen von Derivaten. Die niederen Oxydationsstufen sind: Zinnoxydul SnO, Antimonoxyd (antimonige Säure) Sb_2O_3, arsenige Säure As_2O_3. Die höheren Oxydationsstufen sind: Zinnsäure (oder Zinnoxyd) SnO_2, Antimonsäure Sb_2O_5 und Arsensäure As_2O_5. Aus der Reihe der niederen Oxydationsstufen gibt Zinnoxydul mit Säuren sehr leicht Salze, schwerer die antimonige Säure, und die arsenige Säure hat schon deutliche wenn auch schwach saure Eigenschaften. Die höheren Oxydationsstufen, mit Ausschluss des Zinnoxydes, welches mit einigen Säuren Salze (und gleichzeitig mit Basen zinnsaure Salze) gibt, namentlich die Antimon- und Arsensäure, besitzen deutlich saure Eigenschaften. Den Sauerstoffverbindungen entsprechend sind für diese Metalle auch zwei Reihen von Schwefelverbindungen bekannt: die niederen SnS, Sb_2S_3, As_2S_3 und die höheren SnS_2, Sb_2S_5 und As_2S_5. Auch hier ist derselbe Characterunterschied: die höheren Verbindungen geben vorzugsweise Sulfosalze, indem sie sich mit den Schwefelmetallen der vorhergehenden Gruppen verbinden. Die Reihe der Chlorverbindungen ist nicht vollständig, Arsen gibt keine höhere Verbindung. Die niederen Chlorverbindungen sind $SnCl_2$, $SbCl_3$, $AsCl_3$, von den höheren sind nur $SnCl_4$ und $SbCl_5$ bekannt. Die Characteristik dieser Metalle, die zu der V. Gruppe gehören (nach den Schwefelverbindungen), und der zur 1. Untergruppe gehörigen (nach den Sauerstoffverhindungen) ist schon weiter oben angegeben. Wir gehen zu den allgemeinen Reactionen über, bei denen, wie aus der Definition dieser Gruppe der Metalle zu sehen, die Schwefel- und Sauerstoffverbindungen für analytische Zwecke am wichtigsten sind.

Allgemeine Reactionen.

§ 89. **Schwefelverbindungen und Sulfosalze.** Für jedes Metall sind zwei Verbindungen mit Schwefel bekannt. SnS und SnS_2, Sb_2S_3 und Sb_2S_5, As_2S_3 und As_2S_5. Die Farbe dieser Verbindungen ist characteristisch: Die Schwefelverbindungen des Arsens und die höhere Schwefelverbindung des Zinns sind gelb. Die Verbindungen des Antimons sind orangegelb; einfach Schwefelzinn ist braun. Wir wenden uns zu der Bildung und den Eigenschaften dieser Verbindungen.

a. *Einwirkung von Schwefelwasserstoff.* Das soeben in Bezug auf die Verbindungen der Metalle dieser Gruppe Gesagte, erklärt, dass

dieselben in alkalischer Lösung (z. B. Sulfosalze), in neutraler (z. B. arsensaure Salze) sowie saurer Lösung vorkommen können. Neutrale und alkalische Lösungen werden von Schwefelwasserstoff nicht gefällt, da sich lösliche Sulfosalze bilden (s. § 89 b). Nur aus sauren Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff Schwefelverbindungen gefällt. Bevor wir zu den Bedingungen dieser Reaction übergehen, müssen wir erst die Theorie derselben besprechen. Bei der Fällung der löslichen Verbindungen der Metalle dieser Gruppe mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung werden nicht alle aufgezählten Schwefelverbindungen erhalten. Die Zinnverbindungen (Oxydul und Oxyd) lassen bei der Reaction die entsprechenden Schwefelverbindungen SnS oder SnS_2 fallen; auch aus dem dreifach Chlorantimon (im Allgemeinen aus den Derivaten der antimonigen Säure) wird Sb_2S_3 erhalten, die Derivate der arsenigen Säure geben bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff dreifach Schwefelarsen As_2S_3. Diese Reactionen erfolgen, wenn wir als Beispiel eine Antimonverbindung nehmen, nach der Gleichung:

$$2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6HCl.$$

Die Derivate der Antimon- und Arsensäure weichen von dieser Reaction, infolge der bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff eintretenden völligen (für Arsensäure) oder theilweisen (für Antimonsäure) Reduction ab. Schwefelwasserstoff führt dieselben in die niederen Oxydationsstufen unter Abscheidung von Schwefel über (diesem ähnlich wirkt z. B. Schwefelwasserstoff auf die Eisenoxydsalze, § 42. oder auf die Chromsäure, § 41):

$$Sb_2O_5 + 2H_2S = Sb_2O_3 + 2H_2O + S_2$$
$$As_2O_5 + 2H_2S = As_2O_3 + 2H_2O + S_2$$

Die Reaction mit Schwefelwasserstoff auf diese Verbindungen geht folgenderweise vor sich. Die Antimonsäure wird nicht vollkommen reducirt und deshalb fällt Schwefelwasserstoff aus einer Lösung (z. B. $SbCl_5$) fünffach Schwefelantimon, Sb_2S_5, und gleichzeitig dreifach Schwefelantimon, Sb_2S_3, aus der durch die Reduction der Antimonsäure entstandenen antimonigen Säure. Aus Arsensäure, As_2O_5, wird durch Fällen mit Schwefelwasserstoff ausschliesslich dreifach Schwefelarsen, As_2S_3, und Schwefel erhalten (fünffach Schwefelarsen wird nur aus den Sulfosalzen gebildet, s. weiter unten), weil die Arsensäure durch diese Reaction vollständig zu arseniger Säure reducirt wird, aus der bei der weiteren Einwirkung von Schwefelwasserstoff die normale Bildung von As_2S_3 erfolgt. Diese Reaction verläuft indessen sehr langsam und erfordert, wenn der Verlauf derselben beschleunigt werden soll, gleichzeitiges Erwärmen oder die Gegenwart von Reductionsmitteln (s. § 97). Auf noch eine Bedingung wird bei den Sulfosalzen hingewiesen werden.

Wenn man sich mit der formellen Seite der Reaction bekannt gemacht hat, braucht man bei der praktischen Anwendung nur die Bedingungen der Reaction zu kennen.

Obgleich wir eine saure Lösung als unumgänglich nöthig zum Fällen der Schwefelverbindungen mit Schwefelwasserstoff bezeichnet haben, müssen wir doch auf folgende Ausnahme hinweisen. Behandelt man eine wässrige Lösung von arseniger- oder Arsensäure (also eine saure Lösung) mit Schwefelwasserstoff, so bekommt man keine Fällung, sondern das gebildete Arsensulfid bleibt in colloïdalem Zustand in Lösung. In demselben löslichen Zustande können auch andere Schwefelverbindungen dieser Gruppe, z. B. Schwefelzinn beim Auswaschen, nachdem alle löslichen Salze entfernt sind, gebracht werden. Dem colloïdalen Zustande wird im ersten Falle durch Zusatz von Salzsäure, im zweiten indem man zu dem Waschwasser einige Salze wie z. B. essigsaures Ammonium (s. weiter unten) zugibt, vorgebeugt.

Die Bedingungen der Reaction ergeben sich aus dem Verhalten der Schwefelverbindungen zu den gewöhnlichen Säuren (s. weiter unten). Schwefelwasserstoff fällt bei Gegenwart von concentrirten Mineralsäuren die Schwefelverbindungen nicht vollständig (dies war auch bei den Schwefelverbindungen der IV. Gruppe der Fall); deshalb muss man nur bei Gegenwart von stark mit Wasser verdünnten Säuren mit Schwefelwasserstoff fällen (die Verbindungen des Antimons werden bei quantitativen Arbeiten bei Gegenwart von Weinsäure mit Wasser verdünnt). Zum Ansäuern (wenn dasselbe nothwendig ist) nimmt man am besten Salzsäure; Salpetersäure beeinflusst die vollständige Fällung. Bei Beobachtung dieser Bedingungen erfolgt die Fällung mit Schwefelwasserstoff zwar langsam, aber vollständig, besonders wenn die Fällung in einer auf 70^0 erhitzten Flüssigkeit geschah. Es ist ein Controlversuch auf die Vollständigkeit der Fällung nothwendig, da die Arsensäure, weil sie durch Schwefelwasserstoff schwer fällbar ist, bei nicht genauer Arbeit mit durchgehen kann. Diesem Fehler beugt man durch vorsichtiges nicht übereiltes Arbeiten und Einhalten der oben angegebenen Bedingungen vor. Von der Vollständigkeit der Fällung überzeugt man sich schliesslich, indem mann die von den ausgefällten Schwefelverbindungen abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser auf circa 70^0 erwärmt.

b. *Sulfosalze.* Die Bildung der löslichen Sulfosalze erfordert als Reaction der Trennung der Metalle der V. Gruppe von den Metallen der IV. Gruppe besondere Aufmerksamkeit. Die höheren Schwefelverbindungen SnS_2, Sb_2S_5, As_2S_5 besitzen dieselben Eigenschaften als die Anhydride der Säuren: sie verbinden sich mit den Schwefelmetallen (wie die Säureanhydride, wenn sie sich mit Metalloxyden verbinden, Salze geben). Diese Verbindungen werden Sulfosalze genannt. Ihre Bildung und Zusammensetzung ist aus den

folgenden Gleichungen, in der wir als Beispiel die Ammoniumsulfosalze nehmen, ersichtlich:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$
$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4.$$

Die Zusammensetzung des Antimonsalzes ist $(NH_4)_3SbS_4$. Wenn wir bedenken, dass die Salze der Zinn- und Arsensäure die Formel $(NH_4)_2SnO_3$ und $(NH_4)_3AsO_4$ haben, so sind die Sulfosalze solche Salze, in denen der Sauerstoff der Säure durch Schwefel ersetzt ist. Lösliche Sulfosalze geben die Metalle der I. und II. Gruppe, oder mit anderen Worten, die löslichen Schwefelmetalle lösen die höheren Schwefelverbindungen des Zinns, Antimons und Arsens.

Die Sulfosalze der Metalle anderer Gruppen sind unlöslich. Die Zusammensetzung der Arsenammoniumsulfoverbindungen ist in der Mehrzahl der Fälle complicirter als die oben angeführten Formeln der Salze der Alkalimetalle; sie entspricht einer Reihe von Pyrosalzen, die aus folgendem Säurehydrat entsteht:

$$2H_3AsS_4 - H_2 = H_4As_2S_7$$

Es sind übrigens auch Alkalisalze, die zu dieser Reihe gehören, bekannt. Die Bildung von Salzen dieser Reihe aus den Schwefelverbindungen kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$As_2S_5 + 2Na_2S = Na_4As_2S_7$$

Die in Wasser unlöslichen Sulfosalze können durch Wechselzersetzung der löslichen Salze erhalten werden. Diese Fälle sind für analytische Zwecke nicht wichtig, bei weitem wichtiger ist es, das diese unlöslichen Sulfosalze, besonders die des Arsens mit Zink, oder mit Kupfer gebildet werden können, wenn eine Lösung, die Arsensäure und Zink oder Kupfer enthält, mit Schwefelwasserstoff gefällt wird. Wahrscheinlich werden auch andere ähnliche Salze gebildet, aber dieselben werden durch Schwefelammonium zersetzt (analog z. B. der Zersetzung der Salze schwerer Metalle im Allgemeinen mit Aetzalkalien), einige werden aber durch dasselbe nicht zersetzt, z. B. das Sulfosalz des Wismuths und Zinns. Bei den quantitativen Bestimmungen werden wir aus dem Gesagten Folgerungen ziehen. In letzterer Zeit ist darauf hingewiesen worden, dass Eisensulfür, Quecksilbersulfür und Cadmiumsulfür sich in einer Lösung der Sulfostannate lösen. Die Bildung von Sulfosalzen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine neutrale oder alkalische Lösung der Metalle der V. Gruppe (s. weiter oben) kann durch folgende Gleichung, z. B. für arsensaures Kalium wiedergegeben werden:

$$K_3AsO_4 + 4H_2S = K_3AsS_4 + 4H_2O.$$

Die niederen Schwefelverbindungen verhalten sich zu den löslichen Schwefelmetallen verschieden. Einfach Schwefelzinn gibt keine Verbindungen und löst sich nicht. Dreifach Schwefelantimon wird zwar gelöst, bildet aber Verbindungen, die wegen ihrer Unbeständigkeit fast unbekannt sind. Vom Arsen sind diese Verbindungen besser gekannt, obschon sie ebenso unbeständig sind, und entsprechen den Formeln z. B. für die Ammoniumverbindungen $(NH_4)_3AsS_3$ und $(NH_4)_4As_2S_5$. Bei der Analyse begegnen wir dieser Reihe von Verbindungen nicht, weil sie sich nicht in wässrigen Lösungen bil-

den können. Da wir immer mehrfach Schwefelammonium benutzen, so findet die Auflösung der niederen Schwefelverbindungen bei der Analyse durch zwei aufeinander folgende Reactionen statt: Zuerst verbindet sich die niedere Schwefelverbindung mit dem Schwefel des mehrfach Schwefelammoniums und geht in die höhere Verbindung über, z. B.:

$$As_2S_3 + S_2 = As_2S_5$$

Hierauf entsteht ein Sulfosalz, welches der höheren Verbindung entspricht. Die Reaction der Bildung der Sulfosalze bei der Analyse erfordert eine eingehendere Betrachtung, zu der wir jetzt übergehen.

Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Schwefelverbindungen der Metalle der V. Gruppe. Zu dieser Reaction muss man, wie bereits gesagt, mehrfach Schwefelammonium nehmen. Das Schwefelammonium wird beim Stehen (infolge von Oxydation) gelb, und enthält alsdann mehrfach Schwefelammonium; man kann auch direct Schwefel in Schwefelammonium auflösen. Ausser dieser Bedingung muss man, behufs vollständiger Lösung der Schwefelverbindungen des Zinns u. a. in Schwefelammonium, die Behandlung mit demselben zwei oder drei Mal wiederholen, damit die niederen Schwefelverbindungen sich vollständig mit Schwefel verbinden können. Die Reaction mit Schwefelammonium wird in der Praxis so ausgeführt, dass die mit Schwefelwasserstoff gefällten Metalle auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und dann mit der Spritzflasche in ein Kölbchen gespült werden, wo sie mit Schwefelammonium unter schwachem Erwärmen digerirt werden. Nachdem die Lösung decantirt worden ist, fügt man frisches Schwefelammonium hinzu, und wiederholt dasselbe noch ein Mal. Bei Gegenwart von Metallen, die nur der IV. und V. Gruppe angehören, kann man ohne vorherige Fällung mit Schwefelwasserstoff direct mit Schwefelammonium, unter Beobachtung des weiter oben Angegebenen, reagiren. Bei der systematischen qualitativen Analyse kann, wenn noch Metalle der III. Gruppe zugegen sind, augenscheinlich nicht so reagirt werden.

Bei der quantitativen Analyse kann die Trennung der V. Gruppe nicht immer (z. B. bei Gegenwart von Kupfer) mit Schwefelammonium erfolgen, unter diesen Verhältnissen benutzt man Schwefelnatrium, indem man auch hier die im Vorhergehenden angegebenen Bedingungen beobachtet. In der Lösung hat man dann Natriumsulfosalze. Sie können aber auch bei der qualitativen Analyse bequem auf trocknem Wege erhalten werden, wobei die Metalle der V. Gruppe sowohl als Säuren (Oxyde) als auch als Salze vorhanden sein können. Die festen Verbindungen werden mit 3 Thl. wasserfreier Soda und 3 Thl. Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel geschmolzen, bis der überschüssige Schwefel verdampft ist. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser werden die Natriumsulfosalze in Lösung erhalten (die Metalle der IV. Gruppe bleiben unlöslich zurück).

Fällung der Sulfosalze mit Säuren. Bei der Analyse werden die Sulfosalze (nachdem die Schwefelverbindungen der Metalle der IV. Gruppe abfiltrirt worden sind) mit Säuren behandelt; es erfolgt Zersetzung der Sulfosalze und unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff (und Bildung von Ammoniumsalz) werden die Schwefelverbindungen von Zinn, Antimon und Arsen gefällt, z. B.:

$$2(NH_4)_3 As S_4 + 6 H Cl = As_2 S_5 + 6 NH_4 Cl + 3 H_2 S$$

Weil die bei der Analyse vorkommenden Sulfosalze nur aus den höheren Schwefelverbindungen gebildet werden, so werden bei dieser Reaction auch nur dieselben, also $Sn S_2$, $Sb_2 S_5$ und $As_2 S_5$ ausgefällt. Gewöhnlich benutzt man zu dieser Reaction verdünnte Salzsäure, und fügt dieselbe vorsichtig zu der Lösung des Sulfosalzes. Die Schwefelverbindungen filtriren besser, wenn man sie vorher absetzen liess. Wenn das Auswaschen zu Ende geht, laufen gewöhnlich die Schwefelverbindungen trübe durch das Filter; man beugt dem vor, wenn man zum Waschwasser etwas essigsaures Ammonium zusetzt. Im Niederschlag ist gewöhnlich eine grosse Menge Schwefel enthalten, der durch das Zersetzen des Mehrfachschwefelammoniums mit Salzsäure gebildet wird. Bei der weiteren Analyse unterwirft man die erhaltenen Schwefelverbindungen verschiedenen Reactionen, die auf die besonderen Eigenschaften der Schwefelmetalle gegründet sind.

Wir bemerken indessen schon hier, dass bei der qualitativen Analyse ausser der Aufsuchung des Metalles, auch die Oxydationsstufe desselben aufzusuchen verlangt wird. Derartige Fragen können durch solche Reactionen, wie sie bisher betrachtet wurden, nicht gelöst werden. So reducirt z. B. Schwefelwasserstoff die Arsensäure (wir verlieren demnach die Möglichkeit, sie zu finden); Schwefelammonium wirkt umgekehrt, es führt niedere Schwefelverbindungen in höhere über (daher die Unmöglichkeit, niedere Schwefelverbindungen zu finden). Solche specielle Fragen können demnach nur durch Proben mit der ursprünglichen Lösung beantwortet werden (s. specielle Reactionen).

c. *Eigenschaften der Schwefelverbindungen der Metalle der V. Gruppe. Verhalten zu Ammoniak.* Aetzalkalien lösen fast alle Schwefelverbindungen. Ammoniak und noch besser kohlensaures Ammonium wirken anders. Beide Verbindungen des Schwefelarsens, $As_2 S_3$ und $As_2 S_5$ sind in denselben löslich, während die anderen Schwefelverbindungen in ihnen unlöslich sind. Durch Einwirkung von Salzsäure oder anderer Säuren wird wieder Schwefelarsen ausgeschieden.

Die Reaction der Aetzalkalien und des Ammoniaks erklärt sich durch die Existenz einer besonderen Art von Salzen, die analog den Sulfosalzen sind. Sulfosalze erklärten wir als solche, bei denen der Sauerstoff der Säuren vollständig durch Schwefel ersetzt war (s. b.). Die jetzt betrachteten Verbindungen sind dagegen Salze, in denen der Sauerstoff der Säure nicht vollständig durch Schwefel ersetzt ist, z. B.

KH_2AsO_3S. Dies sind, wie man aus der Formel sieht, intermediäre Verbindungen. Uebrigens ist wegen der Unbeständigkeit dieser Verbindungen die Lösung der Schwefelverbindungen in Aetzkali gewöhnlich mit Zersetzung verbunden.

$$3SnS_2 + 6KHO = K_2SnO_3 + 2K_2SnS_3 + 3H_2O$$

Verhalten zu Säuren. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, werden die Schwefelverbindungen (höhere und niedere) von Zinn und Antimon unter Bildung von Chlormetallen und Freiwerden von Schwefelwasserstoff gelöst. Die Schwefelverbindungen des Arsens sind in derselben unlöslich.

Wenn man sich an die Reaction der Fällung der Schwefelmetalle mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure erinnert, und dieselbe der Reaction der Salzsäure mit den Schwefelverbindungen gegenüberstellt, begegnen wir hier einem Widerspruch. Nach den Versuchen von Berthelot hängt diese Reaction von der Concentration der Salzsäure ab: bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure findet Fällung der Schwefelmetalle statt, concentrirte Säure löst sie dagegen unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff. Die Grenze für die Concentration der Salzsäurelösung ist die von der Formel $HCl + 6H_2O$. Eine concentrirtere Säure löst die Schwefelverbindungen.

Bei der Einwirkung von Königswasser oder Chlor (Salzsäure und chlorsaures Kalium) werden alle Schwefelverbindungen gelöst; hierbei werden Zinn und Antimon in die Chlorverbindungen $SnCl_4$ und $SbCl_5$ verwandelt und Arsen zu Arsensäure oxydirt. Bei der Einwirkung von concentrirter heisser Salpetersäure gehen die Schwefelverbindungen in Säuren über (beide angeführte Reactionen werden weiter unten beschrieben). An der Reaction des Chlors kann man das verschiedene Verhalten der Schwefelverbindungen gegen Oxydationsmittel sehen.

Wir fügen zu den Eigenschaften der Schwefelverbindungen im Anschluss hieran hinzu, dass Schwefelarsen sich von Schwefelzinn und -antimon durch seine Flüchtigkeit in einem Schwefelwasserstoffstrome unterscheidet (dies wird in der quantitativen Analyse zur Trennung des Arsens, speciell von Zinn, angewendet), und was die Bildung der Schwefelverbindungen anlangt, dass dieselben auch bei der Einwirkung von unterschwefligsaurem Natrium gebildet werden.

c. *Anwendung der Eigenschaften zur Analyse.* Die Reactionen zur genauen Trennung der Metalle der 1. Untergruppe der V. Gruppe, z. B. die Methoden, die im folgenden Paragraphen erklärt werden, sind zu complicirt, als dass sie bei der qualitativen Analyse gebraucht werden könnten. Wir schlagen deshalb zur Trennung des Arsens von Antimon und Zinn vor, die Reaction mit kohlensaurem Ammonium oder mit Salzsäure zu benutzen. Beide Methoden sind allerdings nicht ganz genau, die zweite aber noch besser als die erste.

Bei der Benutzung des kohlensauren Ammoniums, werden die ausgewaschenen und noch feuchten Schwefelverbindungen in einem

Kölbchen einige Male unter gelindem Erwärmen mit einer möglichst concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammonium behandelt. Nachdem man abfiltrirt und ausgewaschen hat, bleiben auf dem Filter SnS_2 und Sb_2S_5 zurück, während Arsen in Lösung gegangen ist: Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure wird aus dieser Lösung wieder Schwefelarsen gefällt. Zu Controlversuchen führt man dasselbe in Arsensäure über, und benutzt zur Oxydation die im folgenden Paragraphen beschriebene Methode.

Wenn man die zweite Methode benutzt, muss man zur Lösung der Schwefelverbindungen rauchende Salzsäure nehmen und so lange kochen, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. In der Lösung hat man Zinn und Antimon als Chlorverbindungen, die den Schwefelverbindungen entsprechen (die Prüfung des Sn und Sb ist weiter unten angegeben). Die Arsenverbindung bleibt ungelöst, und wird durch die Ueberführung in Arsensäure gekennzeichnet.

Bei beiden Methoden sind Controlversuche auf Arsen nothwendig, da nur durch diese Versuche die Gegenwart des Arsens und der Unterschied von dem sich immer in bedeutender Menge mit dem Arsen zusammenfindenden Schwefel, dargethan wird.

§ 90. **Zinnsäure, Antimonsäure, Arsensäure.** Von den Eigenschaften der genannten Verbindungen können bei der Analyse die Unlöslichkeit der Anhydride der Zinn- und Antimonsäure, sowie des antimonsauren Natriums, in Wasser benutzt werden. Wie bereits gesagt, sind die auf diese Eigenschaften gegründeten Methoden für die Anwendung in der qualitativen Analyse complicirt, aber trotzdem muss man, für die Characteristik der Metalle und für die Controlversuche die Methoden der Bildung und die Eigenschaften der aus den Metallen der V. Gruppe gebildeten Säuren studiren.

Oxydation mit Salpetersäure. Die Metalle selbst und ein grosser Theil ihrer Verbindungen werden durch Salpetersäure leicht oxydirt. Zur Oxydation der Metalle selbst, oder ihrer Legirungen, benutzt man Säure von dem sp. G. = 1,3. Die Reaction beginnt bei gewöhnlicher Temperatur, wenn das Metall oder die Legirung fein zertheilt ist, und wird auf dem Wasserbade beendet. So wird gewöhnlich die Analyse der Legirungen ausgeführt. Zur Oxydation der Schwefelverbindungen nimmt man rauchende Salpetersäure; hierbei müssen aber die Schwefelverbindungen frei von Schwefel sein (man entfernt denselben mit Schwefelkohlenstoff), sonst kann Verpuffung eintreten. Weniger gefährlich ist es, wenn die Schwefelmetalle vorher mit Salpetersäure (sp. G. = 1,3) befeuchtet und dann erst mit rauchender Säure behandelt werden. Auch hier wird die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur begonnen, und auf dem Wasserbade beendet. Bei der Oxydation wird ein weisser Niederschlag, der

alle Zinn- (und theilweise) Antimonsäure enthält, erhalten. Arsensäure bleibt in der Lösung, aber bei Gegenwart von Zinnsäure kann sie auch als arsensaures Zinnsalz [1]) im Niederschlage sein, und kann deshalb keine Trennung erreicht werden. Da die folgende Reaction sehr bequem ist, ist es bei der qualitativen Analyse besser, die Oxydation der Schwefelverbindungen mit Salpetersäure zu vermeiden.

Die Oxydation mit Chlor wird zur Lösung der Schwefelverbindungen (was sehr bequem ist) und zur Ueberführung der niederen Oxydationsstufen in höhere, angewendet. Die Verbindungen werden mit concentrirter Salzsäure behandelt nnd unter Erwärmen Stückchen von chlorsaurem Kalium hinzugefügt. Man reagirt so lange, bis Auflösung der Schwefelverbindungen erfolgt ist. Wir berücksichtigen, dass die Schwefelrückstände oft hartnäckig der Auflösung widerstehen, und dass man deshalb, wenn man erkannt hat, dass der sich nicht lösende Rückstand blos Schwefel ist (an der vollständigen Verbrennung desselben, wenn er erhitzt wird), die Reaction unterbrechen kann. Arsen geht als Arsensäure, Zinn und Antimon als höhere Chlorverbindungen, $SnCl_4$ und $SbCl_5$ in Lösung. Diese Reaction wird am meisten zur Ueberführung des Schwefelarsens in Arsensäure behufs Anstellung von Controlversuchen, angewendet.

Die Theorie der Einwirkung des Chlors auf die Schwefelverbindungen ist folgende: Aus der Schwefelverbindung (z. B. Arsensulfür As_2S_3) wird das Chlorür $AsCl_3$ gebildet, welches durch Wasser zunächst zu arseniger Säure zersetzt wird. Letztere wird durch den Ueberschuss des Chlors und bei der Gegenwart von Wasser in Arsensäure übergeführt

$$AsH_3O_3 + Cl_2 + H_2O = AsH_3O_4 + 2HCl$$

Der Schwefel der Schwefelverbindung gibt mit Chlor zunächst Chlorschwefel, S_2Cl_2, welcher durch Chlor und Wasser in schweflige und schliesslich in Schwefelsäure übergeführt wird.

Bei den besprochenen Oxydationsversuchen gehen auch die niederen Oxydationsstufen: Zinnoxydul, antimonige und arsenige Säure in höhere Oxydationsstufen über.

Salze. Das arsensaure Ammonium-Magnesium $Mg(NH_4)AsO_4$ wird auch zur Trennung und als Chacteristicum für Arsensäure benutzt; die Eigenschaften desselben werden näher bei den speciellen Reactionen betrachtet werden. Zur quantitativen Trennung des Antimons benutzt man das Natriumsalz der Antimonsäure; es ist in Wasser unlöslich (s. § 14); als qualitative Reaction wird es wegen der Schwierigkeit seiner Bildung nicht angewendet.

Die Trennung des Antimons, die auf diese Eigenschaft gegründet ist, geht nur beim Schmelzen der Säuren (die durch Einwirkung von

[1]) Als $2SnO_2 . As_2O_5 + 10H_2O$. Wir erinnern, dass dasselbe dem phosphorsauren Zinn auch wegen seiner Unlöslichkeit in Salpetersäure analog ist. Wie es scheint, wird die Arsensäure auch durch Antimonsäure gefällt (Ljubawin).

Salpetersäure erhalten worden sind) mit Aetznatron in einem silbernen Tiegel, unter den bei den qualitativen Trennungen in § 101 angegebenen Bedingungen gut von statten. Eine einfachere Methode besteht in der Einwirkung des Kupferoxydes auf die Schwefelverbindungen bei Gegenwart von Aetznatron. Als arsensaures Ammonium-Magnesium kann das Arsen nur von Antimon (bei Gegenwart von Weinsäure) und zwar bei Abwesenheit von Zinn getrennt werden. Da nach § 89 das Arsen vorher von Antimon und Zinn, nachdem man das Schwefelarsen mit Salpetersäure oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium gelöst hat, getrennt wird, so untersucht man die Lösung direct auf die Gegenwart von Arsen.

§ 91. a. **Chlormetalle.** Es wurde bereits erwähnt, dass ausser dem Arsen, welches nur eine Chlorverbindung, $AsCl_3$ gibt, Zinn und Antimon zwei Chlorverbindungen: $SnCl_2$ und $SnCl_4$, $SbCl_3$ und $SbCl_5$ geben. Sie werden durch Einwirkung von Chlor (in einigen Fällen von Salzsäuregas) auf die Metalle, oder (bei der Analyse) auf die Schwefelverbindungen erhalten und bilden Flüssigkeiten oder leicht schmelzbare feste Verbindungen. Alle sind flüchtig.

Die Flüchtigkeit dieser Verbindungen wird auch bei der quantitativen Analyse angewendet; alle werden durch Glühen mit Chlorammonium gebildet (Bestimmung der Metalle der V. Gruppe aus dem Verlust bei Trennungen (s. § 101); andererseits kann beim Eindampfen der wässrigen Lösungen derselben Verlust durch ihre Flüchtigkeit entstehen, worauf man bei der Analyse sein Augenmerk zu richten hat.

Verhalten zu Wasser. In geringen Mengen von Wasser können die Chlorverbindungen ohne Veränderung zu erleiden, aufgelöst werden (einige geben Verbindungen mit Krystallwasser). Durch eine grössere Menge Wasser werden dieselben zersetzt, z. B.:

$$2SbCl_3 + 3H_2O = Sb_2O_3 + 6HCl.$$

Arsenchlorür gibt hierbei keinen Niederschlag (arsenige Säure ist löslich); in den Chlorverbindungen des Zinns wird ein Niederschlag (Zinnsäure) nur beim Erwärmen gebildet. In den Antimonverbindungen wird dagegen sogleich ein Niederschlag von Oxychlorid oder Oxyd erhalten. Wir erwähnen diese Thatsachen, weil oft die Lösungen mit Wasser verdünnt werden; die Reactionen der Antimonverbindungen mit Wasser, werden, da sie characteristisch für das Antimon sind, bei den speciellen Reactionen in §§ 94 und 95 beschrieben.

b. **Die Wasserstoffverbindungen** des Arsens und Antimons, SbH_3 und AsH_3 sind gasförmig; Zinn geht keine Verbindung mit Wasserstoff ein. Diese Verbindungen werden durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungsmoment, auf Arsen- oder Antimonverbindungen gebildet. Es ist dies die empfindlichste Reaction sowohl auf Arsen als auf Antimon. Da es indessen bei Gegenwart beider Metalle schwer ist, beide zu unterscheiden, können wir sie bei Trennungen nicht anwenden, und sind die Bedingungen bei den speciellen Reactionen in § 96 und § 94 beschrieben. Im Anhange

sind die Reactionen zur Unterscheidung von Arsen und Antimonwasserstoff beschrieben.

c. **Eigenschaften der Metalle und die Methoden ihrer Abscheidung.** Die beregten Metalle besitzen im freien Zustande so viele characteristische Eigenschaften, dass dieselben bei qualitativen (und auch quantitativen) Operationen verschiedenartig abgeschieden werden können; hierbei wählt man die Art der Abscheidung, je nachdem man beabsichtigt, mit denselben weiter zu verfahren, aus.

Von den betrachteten Metallen ist nur das Arsen flüchtig, was im Zusammenhange mit der Leichtigkeit und den characteristischen Erscheinungen, welche die Verflüchtigung begleiten, eine der besten Reactionen auf Arsen ist. Zinn gibt nach dem Schmelzen ein weiches, Antimon ein sprödes Korn. Zur Prüfung nur auf die angeführten Eigenschaften benutzt man Reductionsreactionen auf trocknem Wege. Die Reduction geschieht mit verschiedenen Mitteln. Cyankalium reducirt bei hoher Temperatur, da es sich (unter diesen Bedingungen) mit Sauerstoff oder Schwefel verbindet und in cyansaures Kalium, KCNO, oder in Rhodankalium, KCNS übergeht:

$$As_2O_3 + 3KCy = 2As + 3KCyO$$
$$As_2S_3 + 3KCy = 2As + 3KCyS$$

Alle diese Reactionen werden als specielle Characteristica der Metalle benutzt, und deshalb werden die Bedingungen der Versuche und die anderen Reductionsreactionen bei den speciellen Reactionen beschrieben.

Zur Trennung der Metalle bei der qualitativen Analyse werden die Abscheidungsreactionen aus Lösungen und das Verhalten der Metalle zu Salzsäure angewendet. Aus saurer Lösung werden alle diese Metalle durch Zink abgeschieden. Weil nach § 89 die Trennungen des Arsens von Zinn und Antimon, auf Grund der Eigenschaften der Schwefelverbindungen geschieht, benutzen wir diese Reaction, obgleich sie nicht völlig genau ist, zur Trennung des Zinns von Antimon. Wenn man nach § 90 die Schwefelverbindungen in Lösung überführt, wirft man in die saure Lösung Stückchen von Zink, und gibt Acht, dass die Wasserstoffentwicklung nicht zu stark ist (bei den speciellen Reactionen auf Antimon werden characteristische Erscheinungen aufgeführt, welche bei dieser Reaction in Antimonlösungen auftreten). Die vollständige Fällung beansprucht einige Stunden: Das ausgeschiedene schwarze Pulver der Metalle wird mit kochender Salzsäure behandelt. Zinn geht als Zinnchlorür $SnCl_2$ in Lösung und wird an den characteristischen Eigenschaften dieser Verbindung erkannt, s. § 92. Antimon löst sich nicht in Salzsäure, man sammelt es auf dem Filter und macht Controlversuche nach § 94.

Specielle Reactionen.

Zinn, Sn = 118.

§ 92. Zinn ist ein weisses, stark glänzendes, leicht schmelzbares Metall (bei 228°); es ist sehr dehnbar (Stanniol — Zinnfolie). Beim Schmelzen an der Luft wird es oxydirt und geht in Oxyd über. Zinn ist in kochender concentrirter Salzsäure unter Bildung von Zinnchlorür, $SnCl_2$, löslich. Beim Lösen in Königswasser, oder bei der Einwirkung von Chlor, erhält man Zinnchlorid, $SnCl_4$. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu Metazinnsäure; verdünnte löst es als salpetersaures Zinnoxydul. Zinn gibt zwei Reihen von Derivaten: Oxyd- und Oxydulverbindungen.

Abscheidung des metallischen Zinns (s. § 91). Aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung scheidet Zink Zinn als metallische Blättchen oder als graue schwammige Masse (aus neutraler Lösung) aus. Wenn man die Reaction auf einem Platinblech vornimmt, wird kein schwarzer Fleck erhalten (Unterschied von Antimon). — Ein Gemisch einer Zinnverbindung mit Soda und Cyankalium wird beim Erhitzen vor dem Löthrohre auf Kohle reducirt. Wenn man die Masse mit einem Messer von der Kohle nimmt und mit Wasser befeuchtet in einem Achatmörser zerreibt, erhält man weiches, dehnbares, graues, metallisches Zinn. Die Reduction auf diesem Wege geht auch in einer Glasröhre; der Versuch wird unter den in § 96 bei Arsen angegebenen Bedingungen angestellt.

Zinnoxydulsalze. Zinnchlorür, aus welchem die anderen Zinnoxydulverbindungen erhalten werden, wird durch Lösen von Zinn in concentrirter Salzsäure erhalten; beim Lösen in kalter verdünnter Salpetersäure gibt Zinn salpetersaures Oxydulsalz (hierbei werden keine rothen Dämpfe von Stickstoffoxyd gebildet). Die Zinnoxydulverbindungen sind wenig beständig. Der Sauerstoff der Luft oxydirt schon ihre Lösungungen, durch denselben wird z. B. Zinnchlorür zu Zinnoxychlorid, $SnCl_2O$, oxydirt. Oxydationsmittel (concentrirte Salpetersäure, Königswasser und Chlor) führen die Zinnoxydulverbindungen z. B. SnO und SnS in Metazinnsäure über s. § 90); dieselbe Oxydation erzeugen auch viele andere Substanzen, die selbst reducirt werden, aber die Zinnoxydulverbindung, indem sie sich mit Sauerstoff, Chlor verbindet, in die Zinnoxydverbindung überführen, z. B.

$$(Fe_2)Cl_6 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

$$(Fe)_2(SO_4)_3 + SnCl_2 + H_2O = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + SnCl_2O$$

Die Zinnoxydulverbindungen erzeugen leicht Reductionsreactionen, einige von ihnen sind besonders characteristische qualitative Reactionen im Allgemeinen auf Zinn, sowie speciell auf Zinnoxydulverbindungen.

Reactionen der Zinnoxydulsalze. *Zinnoxydul.* Das Hydrat $Sn_2O(HO)_2$ wird beim Fällen einer Zinnchlorürlösung mit Aetz-

alkalien, Ammoniak, kohlensaurem Natrium und -Ammonium als weisser amorpher Niederschlag erhalten. In überschüssigem Aetzalkali ist das Hydrat löslich. Bei schnellem Eindampfen einer concentrirten Lösung wird ein schwarzes Pulver von metallischem Zinn abgeschieden, gleichzeitig findet Oxydation statt — Bildung eines zinnsauren Salzes:

$$2\,SnO + 2\,KHO = Sn + K_2SnO_3 + H_2O$$

Einfach-Schwefelzinn, SnS (s. § 89). Das braune Hydrat desselben wird beim Fällen mit Schwefelwasserstoff erhalten. Die Fällung muss in einer stark mit Wasser verdünnten Lösung vorgenommen werden. In farblosem Schwefelammonium ist es fast unlöslich; in gelbem Schwefelammonium ist es unter Bildung eines Sulfosalzes, nachdem es zuvor in zweifach-Schwefelzinn übergegangen ist, löslich (§ 89 b). Säuren scheiden aus dieser Lösung zweifach-Schwefelzinn aus. Aetzalkalien lösen einfach-Schwefelzinn (s. § 89 c), Säuren fällen es wieder aus dieser Lösung aus. In kohlensaurem Ammonium ist es unlöslich; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird einfach-Schwefelzinn (unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff) gelöst. Concentrirte Salpetersäure gibt damit Metazinnsäure; bei Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kalium wird Zinnchlorid $SnCl_4$ erhalten.

Reductionsreactionen. Von den vielen bekannten Reductionsreactionen wählen wir die am meisten characteristischen als qualitative Reactionen.

Es erscheint nicht überflüssig zu erwähnen, dass es, da die weiter unten aufgeführten Reductionsreactionen auch mit anderen Substanzen erzeugt werden können, beim Nachweis des Zinns unter Anwendung dieser Reaction nothwendig ist, entweder die Abwesenheit der anderen Reductionsmittel darzuthun, oder wie man es gewöhnlich thut, diese Reaction in Lösungen, welche, wie z. B. die bei der Analyse erhaltenen, ausser Zinn keine anderen Metalle enthalten, vorzunehmen. Die Reductionsreactionen dienen bei Trennungsreactionen als Controlversuche. Diese Hinweise muss man auch bei den Reactionen der niederen Oxydationsstufen des Antimons und des Arsens im Auge haben.

1. *Quecksilberchlorid*, $HgCl_2$, scheidet bei der Einwirkung auf eine geringe Menge Zinnchlorür einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2 aus; bei Ueberschuss von Zinnchlorür wird der Niederschlag grau, es wird metallisches Quecksilber ausgeschieden (s. § 76). Die Reaction ist empfindlich, Salzsäure beeinflusst sie nicht.

2. *Eisenchlorid*, Fe_2Cl_6, gibt mit rothem Blutlaugensalz, $K_6(Fe_2)Cy_{12}$ keinen Niederschlag. Wenn man zu einer solchen

Mischung Zinnchlorür zufügt, entsteht sofort ein blauer Niederschlag von Berlinerblau. Die Reaction ist durch den Uebergang des Eisenchlorids in Eisenchlorür, $FeCl_2$, bedingt (die Gleichung ist bereits weiter oben aufgeführt worden), welches letztere mit rothem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag gibt (s. § 50 a). Die Reaction ist empfindlich und wird durch freie Salzsäure nicht beeinflusst.

3. *Salpetersaures Wismuth.* Wenn man zu einer Zinnchlorürlösung Aetzkali bis zur Lösung des anfangs gebildeten Niederschlages und hierauf salpetersaures Wismuth zufügt, erhält man einen schwarzen Niederschlag von Wismuthoxydul BiO. Dies ist eine characteristische und empfindliche Reaction:

$$Bi_2O_3 + SnO + 2KHO = 2BiO + K_2SnO_3 + H_2O.$$

4. *Goldchlorid,* $AuCl_3$, wird nicht vollkommen reducirt, je nach der Stärke der Lösung wird entweder ein purpurrother Niederschlag oder nur eine rothe Flüssigkeit erzeugt (§ 105).

§ 93. *Salze der Zinnsäuren (des Zinnoxydes).* Dem wasserfreien Zinnoxyde, SnO_2, entsprechen zwei Hydrate, die Zinnsäure und die Metazinnsäure, die beim Glühen ein und dasselbe Zinnoxyd geben. Diese Säuren geben mit Basen und Säuren beständige Salze. Ebenso entsprechen dem wasserfreien Zinnchlorid, $SnCl_4$ (eine bei 115° siedende Flüssigkeit) zwei Hydrate des gewöhnlichen und des Metazinnchlorids. Die Halogenverbindungen des Zinns geben mit Halogenmetallen zahlreiche Doppelverbindungen. Wir erwähnen zuerst die Eigenschaften der Verbindungen, mit denen wir bei der Analyse zu thun haben.

Zinn- und Meta-Zinnsäure (s. § 90). *Meta-Zinnsäure* wird die Varietät der Zinnsäure genannt, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Zinn (oder eine Zinnoxydulverbindung) erhalten wird. Bei dieser Reaction wird ein weisser in Salpetersäure fast unlöslicher Niederschlag der Meta-Zinnsäure $SnH_2O_3 = SnO_2 . H_2O$ erhalten. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure findet scheinbar keine Lösung statt, eine Reaction findet indessen doch statt, denn der Niederschlag wird in das Hydrat des Metazinnchlorids, welches in concentrirter Salzsäure unlöslich ist, übergeführt. Wenn man die Salzsäure vom Niederschlage abgiesst, und Wasser zufügt, erhält man das Hydrat des Metazinnchlorids in Lösung. Wenn man sie in Basen löst, gibt die Metazinnsäure Salze, deren Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit bestimmt ist (s. weiter unten).

Die gewöhnliche Zinnsäure gibt ein Hydrat SnH_2O_3, eine Chlorverbindung, $SnCl_4$, welche zum Unterschied Zinnchlorid genannt wird und ebensolche Salze, z. B. Na_2SnO_3, wie Metazinnsäure, aber alle diese Verbindungen sind von den Verbindungen der Metazinnsäure verschieden und müssen, wie schon erwähnt wurde, bei Abwesenheit von Salpetersäure gebildet werden. Die Ausgangsverbindung zur Darstellung der Derivate der gewöhnlichen Zinnsäure ist Zinnchlorid, welches durch Einwirkung von Chlor auf Zinn oder im Allgemeinen auf Zinnverbindungen erhalten wird. Es ist in Wasser (und in Salzsäure) löslich und

wird auch beim Behandeln von Zinnverbindungen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhalten. Aus demselben wird durch Fällen mit kohlensaurem Ammonium Zinnsäurehydrat, welches sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure löst, erhalten. Durch Lösen in Alkalien werden zinnsaure Salze erhalten. (Die natürliche Zinnsäure (Zinnstein) ist nicht in Säuren löslich; beim Schmelzen mit Aetzkali gibt sie lösliches Zinnsalz).

Eine Erklärung der Isomerien der Zinnsäuren ist noch nicht gegeben; es ist indessen wahrscheinlich, dass es zwei verschiedene Polymere sind: Fremy drückt die Formel der gewöhnlichen Säure (Anhydrid) durch SnO_2, die der Metazinnsäure durch Sn_5O_{10} aus.

Der Uebergang der einen Säure in die andere geschieht sehr leicht. In wässriger Lösung ist die Metazinnsäure beständiger als die gewöhnliche; die Lösung des gewöhnlichen Zinnchlorids geht beim Kochen schnell, beim Stehen allmählig in Metazinnchlorid über. Deshalb haben wir beim Studium der Reactionen, wenn man lange bereitete Lösungen benutzt, ein Gemisch von gewöhnlicher und Metazinnsäure. In Salzen ist die gewöhnliche Zinnsäure beständiger, während die Salze der Metazinnsäure schon beim Kochen mit Aetznatron oder noch besser beim Schmelzen in das Natriumsalz der gewöhnlichen Zinnsäure übergehen.

Unterschied der Zinnsäuren. Weiter oben waren schon einige Unterschiede des Zinn- und Metazinnchlorids aufgeführt (Unlöslichkeit des letzteren in Salzsäure), wir fügen noch einen Unterschied hinzu. Die Lösung des Metazinnchlorids gibt bei der Einwirkung von Zinnchlorür $SnCl_2$ eine gelbe Färbung. Zinnchlorid (gewöhnliches) zeigt diese Reaction nicht. Weiter oben wurde auch der Unterschied beim Lösen der Hydrate in Salzsäure angegeben. Die Fällung der Hydrate aus einer Lösung ist auch verschieden; Schwefelsäure fällt leicht und vollkommen Metazinnsäure, während die gewöhnliche nur aus ganz verdünnter Lösung (und beim Kochen — die Erklärung s. weiter unten) gefällt wird. Auch durch Ammoniak bei Gegenwart von Weinsäure wird die Metazinnsäure ausgeschieden, die gewöhnliche aber nicht.

Reactionen der Salze der Zinnsäuren (des Zinnoxyds). Die Reactionen auf diese Oxydationsstufe des Zinns sind auf die Fällung der Zinnsäure unter verschiedenen Bedingungen gegründet. In dieser Beziehung zeigen sich beide Zinnsäuren in vielen Fällen identisch; Unterschiede zwischen beiden werden, wo solche stattfinden, erwähnt werden.

Die Zinnsäure ist sowohl als Säure als auch als Basis äusserst schwach, und deshalb wird sie aus Lösungen, sowohl durch Basen, als auch durch Säuren, und auch durch mehrere neutrale Salze, abgeschieden. Wir erwähnen nochmals, dass wir beim Erlernen der Reactionen gewöhnlich Lösungen haben, die beide Varietäten der Säure enthalten (s. weiter oben).

Zinnsäure. Aetzalkalien, Ammoniak, kohlensaures Natrium und -Ammonium geben einen weissen Niederschlag von Zinnsäure oder Metazinnsäurehydrat. In Aetzalkalien ist die Zinnsäure löslich: ein grösserer Ueberschuss derselben (besonders von Aetznatron) fällt sie wieder aus. Metazinnsäure löst sich schwierig in Aetz-

alkalien (besonders in Aetznatron, weil metazinnsaures Natrium in Aetznatron unlöslich ist). Bei Gegenwart von Weinsäure fällt Ammoniak nur Metazinnsäure, die gewöhnliche nicht.

Säuren. Besonders characteristisch ist das Verhalten zu verdünnter Schwefelsäure; dieses Reagens fällt Metazinnsäure vollständig in der Kälte aus ihren Lösungen. In Lösungen der gewöhnlichen Zinnsäure wird ein Niederschlag nur beim starken Verdünnen der Lösung mit Wasser gebildet und schwefelsaures Zinnoxyd gefällt (beim Waschen mit Wasser geht dasselbe vollständig in gewöhnliche Zinnsäure über), beim Erwärmen ist auch hier die Fällung vollständig. Diese Reaction kann man dadurch erklären, dass sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure zunächst schwefelsaures Zinnoxyd bildet, welches durch Wasser wieder zersetzt wird:

$$Sn(SO_4)_2 + 2H_2O = SnO_2 + 2H_2SO_4$$

Die neutralen Salze der Alkalimetalle, besonders schwefelsaures Natrium oder salpetersaures Ammonium in kalt gesättigter Lösung, fällen Zinn- und Metazinnsäure. Dies ist eine characteristische Reaction. Behufs vollständiger Fällung neutralisirt man die Lösung, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak und fügt das Reagens unter Erwärmen hinzu:

$$SnCl_4 + 4Na_2SO_4 + 3H_2O = SnH_2O_3 + 4NaCl + 4NaHSO_4$$

Zweifach-Schwefelzinn, SnS_2 (s. § 89). Schwefelwasserstoff fällt einen gelben Niederschlag von zweifach-Schwefelzinn (in einer Lösung von Zinnchlorid wird anfangs ein weisslicher Niederschlag gebildet, der schliesslich gelb wird). Nur bei Gegenwart von sehr verdünnter Salzsäure ist die Fällung vollständig; durch geringes Erwärmen wird die Fällung sehr beschleunigt. Schwefelammonium (Schwefelalkalien) lösen denselben leicht, indem sie Sulfosalze bilden. Aetzalkalien lösen ihn auch. Ammoniak, kohlensaures Ammonium und schwefligsaure Salze lösen ihn nicht. In kochender Salzsäure (und in Königswasser) ist er löslich. Beim Behandeln mit Salpetersäure gibt er Metazinnsäure.

Die Reactionen der Abscheidung des Zinns, welche auch als qualitative Reactionen dienen können, sind zu Anfang des Paragraphen aufgeführt.

Die Zinnoxydul- und -Oxydverbindungen werden bei gleichzeitigem Vorkommen durch die Fähigkeit der Zinnoxydulverbindungen Reductionserscheinungen zu bewirken (Einwirkung auf $HgCl_2$, Fe_2Cl_6 u. a.) unterschieden. Zur Prüfung der Zinnsäureverbindungen benutzt man ihre Fällbarkeit mit schwefelsaurem Natrium oder verdünnter Schwefelsäure.

Antimon, Sb = 120.

§ 94. Antimon ist ein weisses, glänzendes, hartes (sprödes), leicht schmelzbares (425°), bei sehr hoher Temperatur sich verflüchtigendes Metall. Beim Schmelzen an der Luft schmilzt Antimon, entzündet sich und gibt einen weissen Rauch (der sich zu Krystallen verdichtet) von Antimonoxyd. In Salzsäure und Schwefelsäure ist Antimon fast ganz unlöslich. Bei der Einwirkung von Salpetersäure wird, je nach den Bedingungen der Reaction in Salpetersäure unlösliches Antimonoxyd oder Antimonsäure erhalten. Wir betrachten die Eigenschaften dieser zwei Derivate etwas weiter unten, und wenden uns jetzt zu den Reactionen, die beiden gemeinsam sind.

Reactionen der Abscheidung des Antimons. 1. *Zink* scheidet bei Abwesenheit von freier Salpetersäure ein schwarzes Pulver von metallischem Antimon ab. Besonders characteristisch ist die Reaction bei Einhaltung folgender Methode. Einige Tropfen der Antimonverbindung, die man etwas mit Salzsäure ansäuert (Salpetersäure ist schädlich) bringt man auf einem Platinblech mit einem Stückchen Zink zusammen. Das sich ausscheidende Antimon überzieht das Platin mit einer schwarzen oder braunen Schicht; ein Fleck entsteht sofort, die Farbe desselben hängt von der Menge des Antimons ab, wenn sie gering ist, ist der Fleck schwarzbraun. Die Reaction ist empfindlich und geschieht leicht, sogar bei sehr verdünnten Lösungen. Der gebildete Fleck verschwindet sofort beim Erwärmen mit Salpetersäure (Antimonsäure wird gebildet).

2. *Zersetzung von Antimonwasserstoff.* Bei der Einwirkung von Zink auf eine saure Lösung von Antimonverbindungen wird Antimonwasserstoff SbH_3 gebildet. Entzündet verbrennt das Gas mit bläulicher Flamme und raucht stark (infolge des gebildeten Antimonoxydes). Wenn man eine Porzellanschale kurze Zeit in die Flamme bringt, erhält man einen Fleck von Antimon (wenn man die Schale nur an ein und derselben Stelle an die Flamme hält, verschwindet der Fleck wieder). Der Fleck ist mattschwarz, ohne Glanz; er verschwindet nicht, wenn er mit unterchlorigsaurem Natrium, $NaClO$, befeuchtet wird (er wird nicht oxydirt; s. die andderen Reactionen im Anhange). Der Versuch wird am besten mit einer salzsauren Lösung von Sauerstoff- (nicht Schwefel-) verbindungen des Antimons angestellt. Arsen gibt eine ähnliche Reaction; bei den speciellen Reactionen auf Arsen, § 96, ist angegeben, wie man den Versuch anstellen muss. Die Reaction ist sehr empfindlich, aber bei Gegenwart von Arsen ist durch einfache Methoden der Fleck dieser beiden Metalle schwer zu unterscheiden; wir führen deshalb diese Methode nicht in den Gang der Analyse ein.

3. *Soda und Cyankalium.* Die Bedingungen werden auch beim Arsen § 96 beschrieben. Wenn man die Reaction in einer Glasröhre anstellt, wird das Antimon gewöhnlich als schwarzes Pulver erhalten. Vor dem Löthrohre wird bei dieser Reaction ein Antimonregulus, der spröde ist und beim Erhitzen (sogar wenn dasselbe aufgehört hat) einen weissen Rauch von Oxyd ausstösst, erhalten; die Kohle bedeckt sich mit einem weissen Beschlage.

Salze der antimonigen Säure (des Antimonoxydes). Die Glieder dieser Reihe der Antimonverbindungen sind: Antimonoxyd Sb_2O_3, dreifach Chlorantimon $SbCl_3$ und einige Salze des Antimonoxydes. Die sauren Eigenschaften des Antimonoxydes sind gering. Es löst sich in Alkalien und gibt z. B. mit Aetznatron die Verbindung $NaSbO_2$. Das Oxyd löst sich leicht in Salzsäure (auch in Schwefelsäure), aber nicht in Salpetersäure. Wenn es mit Säuren in Verbindung tritt, so wird meistentheils der Wasserstoff der Säure, durch die zusammengesetzte Gruppe SbO[1]) ersetzt; von den Salzen sind besonders die weinsauren Salze characteristisch. Weinsäure löst Antimonoxyd, Oxychlorid (s. weiter unten) und viele andere Verbindungen leicht auf, indem es das weinsaure Salz $(SbO)_2C_4H_4O_6$ bildet; bei Gegenwart von Aetzkali wird das Doppelsalz $K(SbO)C_4H_4O_6$, Brechweinstein, gebildet. In diesen Salzen zeigt das Antimonoxyd, wie weiter unten erwähnt werden wird, einige von dreifach-Chlorantimon verschiedene Reactionen.

Reactionen der antimonigsauren Salze (des Antimonxydes), Die Reactionen auf diese Oxydationsstufe des Antimons bestehen theils in der Darstellung ihrer Derivate, theils in Reductionsreactionen vermittelst der antimonigen Säure. Die letztere Art von Reactionen ist auf die Ueberführung der antimonigen Säure in Antimonsäure gegründet. Die Fälle des Ueberganges in Antimonsäure s. § 90.

Die Einwirkung von Wasser auf dreifach-Chlorantimon ist eine sehr wichtige qualitative Reaction, da sich das Antimon bei der Analyse gewöhnlich in salzsaurer Lösung (z. B. durch Lösen von Sb_2O_3, Sb_2S_3 in Salzsäure) befindet. Wasser fällt eine solche Lösung; es wird ein dicker, weisser, käsiger (bei gewissem Verhältniss von Wasser auch ein krystallinischer) Niederschlag von Oxychlorid erhalten:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl$$

Bei einer sehr grossen Menge Wasser wird erhalten:

$$4SbCl_3 + 5H_2O = Sb_4Cl_2O_5 + 10HCl$$

[1]) Wie bei den Verbindungen des Urans, bei einigen Wismuthsalzen u. a. — mit anderen Worten sind dies basische Salze, die durch Wasserverlust aus den Salzen $Sb(HO_2)x$ entstehen (x = Rest einer einbasischen Säure).

Bei grossem Ueberschusse und langer Einwirkung von Wasser wird Antimonoxyd gebildet

$$2SbCl_3 + 3H_2O = Sb_2O_3 + 6HCl$$

Grössere Mengen freier Salzsäure hindern die Reaction. Die Salzsäure löst das Antimonoxychlorid. Die Reaction des Wassers auf Antimon unterscheidet sich von der auf Wismuthsalze (s. § 82) dadurch, dass bei Gegenwart von Weinsäure kein Niederschlag entsteht, es wird ein lösliches weinsaures Antimonsalz gebildet (s. weiter oben — bei quantitativen Arbeiten werden die Antimonlösungen immer mit Wasser bei Gegenwart von Weinsäure verdünnt). Es ist klar, dass weinsaures Antimonoxyd oder Brechweinstein durch Wasser nicht gefällt wird.

Antimonige Säure. Das Hydrat SbO(HO) ist weiss und wird als voluminöser Niederschlag bei der Fällung mit Aetzalkalien, Ammoniak oder den kohlensauren Salzen des Natriums und Ammoniums erhalten, (Die Fällung des Brechweinsteins ist nicht vollkommen und geht langsam.) Der Niederschlag ist im Ueberschuss von Aetzkali löslich.

Dreifach-Schwefelantimon, Sb_2S_3 (s. § 89). Schwefelwasserstoff fällt aus einer schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung einen orangefarbenen Niederschlag von dreifach-Schwefelantimon. Gelbes Schwefelammonium löst denselben auf (nachdem er vorher in Sb_2S_5 übergeführt worden ist); aus der Lösung des Sulfosalzes fällen Säuren fünffach-Schwefelantimon. Aetzalkalien lösen dreifach Schwefelantimon (s. § 99); Säuren fällen es aus dieser Lösung wieder aus. Ammoniak, kohlensaures Ammonium und schwefligsaure Salze lösen dasselbe nicht. Von kochender Salzsäure wird dreifach-Schwefelantimon unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelöst; wenn die Lösung bei Gegenwart von chlorsaurem Kalium erfolgt, wird fünffach-Chlorantimon gebildet. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Antimonsäure (s. § 90).

Die Reductionsreactionen sind auf den Uebergang der antimonigen Säure in Antimonsäure (des dreifach-Chlorantimons in fünffach-Chlorantimon) gegründet. Die Bedeutung dieser Reductionsreactionen ist dieselbe, wie bei den Zinnoxydulsalzen angegeben war.

1. Goldchlorür scheidet bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach einen Niederschlag von Gold ab

$$2AuCl_3 + 3SbCl_3 = 2Au + 3SbCl_5$$

Diese Reaction wird bei Gegenwart von viel Salzsäure bewerkstelligt (sonst wird Antimonsäure abgeschieden).

2. Salpetersaures Silber gibt bei Einwirkung auf eine Lösung von antimoniger Säure in Aetzkali einen braunen, fast schwarzen Niederschlag von Silber und Antimon, welcher aber nur nach dem

Behandeln des Niederschlages mit Ammoniak, welches Silberoxyd (durch Einwirkung von Aetzalkalien entstanden) löst, sichtbar ist.

Dies ist eine characteristische Reaction zur Unterscheidung der antimonigen Säure von Antimonsäure.

Abscheidung des Antimons. Wir erwähnen als besonders gute Reaction die mit Zink, welche zu Anfange des Paragraphen mit den anderen Reactionen zur Abscheidung des Antimons beschrieben wurde.

§ 95. *Salze der Antimonsäure.* Die Fälle der Bildung von Antimonsäure sind in § 90 aufgeführt (Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Antimon, oder auf die Derivate der antimonigen Säure); die Eigenschaften derselben werden weiter unten beschrieben werden. Sie ist eine dreibasische Säure: sie gibt indess, ähnlich der Phosphorsäure, ausser diesen noch andere Reihen von Salzen (die Pyro- und Meta-Reihen). Von den Salzen ist das Natriumsalz der Pyroantimonsäure besonders characteristisch (die Darstellung bei analytischen Operationen s. § 90), welches ausschliesslich zur Trennung des Antimons angewendet wird: wegen der Schwierigkeit seiner Darstellung dient es nur als quantitative Reaction auf Antimon. Das Kaliumsalz der Pyroantimonsäure dient als Reagens auf Natrium, s. § 14. Schliesslich gehört auch das fünffach Chlorantimon (s. § 91) oder im Allgemeinen die Lösung der Antimonsäure in Salzsäure hierher. Letzteres ist der bei praktischen Arbeiten am häufigsten vorkommende Fall; deshalb beschäftigen wir uns hauptsächlich mit ihm; die Reactionen der Antimonsäure werden gleichzeitig mit betrachtet.

Reactionen der Salze der Antimonsäure. Die Antimonsäure wird bei folgenden Reactionen erhalten:

1. Aetzalkalien, Ammoniak und kohlensaure Salze geben in einer sauren Lösung von Chlorantimon einen weissen Niederschlag von $SbO_2(HO)$.

2. Durch Einwirkung von Wasser wird, ähnlich der Reaction mit dreifach Chlorantimon, ein weisser Niederschlag dieses Hydrates erhalten:

$$SbCl_5 + 3H_2O = SbO_2(HO) + 5HCl$$

3. Durch Fällen der Lösungen von antimonsauren Salzen mit Säuren. — Das Hydrat der Antimonsäure ist in Aetzalkalien und in Säuren löslich. Besonders characterisirt wird diese Oxydationsstufe des Antimons durch folgende Reactionen:

Jodkalium wird beim Kochen mit Antimonsäure und *Salzsäure* unter Ausscheidung von Jod zersetzt. Das Jod ist löslich (in der sich bildenden Jodwasserstoffsäure) und man erhält eine braune Flüssigkeit; bei starkem Kochen entweichen aus der Flüssigkeit violette Dämpfe von Jod. Die Antimonsäure geht hierbei

in antimonige über. — Die Reaction ist besonders bequem zur Unterscheidung der Antimonsäure von antimoniger Säure. Sie kann durch eine Gleichung ausgedrückt werden, bei der man entweder von fünffach Chlorantimon (in welchem Falle die Reaction der Einwirkung von Jodkalium auf Eisenchlorid analog ist) oder von Antimonsäure ausgeht:

$$SbCl_5 + 2KJ = SbCl_3 + 2KCl + 2J$$

$$Sb_2O_5 + 4HCl + 4KJ = Sb_2O_3 + 4KCl + 4J + 2H_2O$$

Fünffach Schwefelantimon. Schwefelwasserstoff fällt aus einer sauren Lösung (neutrale Lösungen werden vorher angesäuert) einen orangegelben Niederschlag, der ein Gemisch von fünffach und dreifach-Schwefelantimon und Schwefel (s. § 90 a) ist. In gelbem Schwefelammonium ist er löslich, aus dieser Lösung wird durch Säuren fünffach-Schwefelantimon mit orangegelber Farbe abgeschieden. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind denen des dreifach-Schwefelantimons vollkommen ähnlich (s. § 94).

Antimonsaures Silber. Salpetersaures Silber erzeugt in einer Lösung eines antimonsaures Salzes einen weissen Niederschlag von antimonsaurem Silber, der in Ammoniak löslich ist (in Lösungen von Antimonchlorid wird die Reaction durch die Bildung von Chlorsilber verdeckt). Diese Reaction dient zur Unterscheidung der Antimonsäure von der antimomigen Säure.

Ausscheidung des Antimons. Die Reactionen mit Zink u. a. sind zu Anfang des § 94 angegeben.

Die Verbindungen der antimonigen und Antimonsäure werden, wenn sie zusammen sind, erkannt, indem man in getrennten Portionen probirt: 1. auf antimonige Säure durch die Reaction mit salpetersaurem Silber auf eine Lösung in Aetzkali; 2. auf Antimonsäure mit Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure.

Arsen, As = 75.

§ 96. Arsen ist eins der am meisten characteristischen Metalle. Es ist grau, hat metallischen Glanz und ist an der Luft ziemlich beständig. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich leicht, indem es sich, ohne vorher zu schmelzen, in Dampf verwandelt; wenn es bei Luftzutritt erhitzt wird, verbreitet es (infolge von Oxydation?) einen characteristischen Geruch nach Knoblauch. In Salzsäure und Schwefelsäure ist es unlöslich; Salpetersäure löst es auf und oxydirt es dabei, je nach den Umständen, zu arseniger oder Arsensäure. Ausser diesen zwei Verbindungen und deren Derivaten findet sich das Arsen noch oft besonders in der Natur als Arsenmetall, z. B. $NiAs$ (s. Arsensäure, § 97). Characteristische Eigen-

schaften des Arsens selbst sind: seine Flüchtigkeit und der dabei entwickelte Knoblauchgeruch; sein Verhalten zu Säuren in Verbindung mit seiner leichten Abscheidbarkeit aus Verbindungen, machen die Reactionen der Abscheidung des Arsens, als qualitative Reactionen auf dasselbe, besonders wichtig. Wir beginnen mit ihnen, da sie allen Derivaten des Arsens gemein sind.

Reactionen der Abscheidung des Arsens. Bei diesen Reactionen wird der Versuch, je nachdem man eine der folgenden Eigenschaften des Arsens zur Prüfung auf dasselbe anwenden will, verschieden ausgeführt: das characteristische Aussehen des sich aus seinen Dämpfen verflüchtigenden Arsens, der Geruch oder die Abscheidung desselben aus Arsenwasserstoff.

1. *Mit Soda und Cyankalium.* Der Versuch wird in einer Glasröhre, deren Ende zu einer Kugel aufgeblasen ist, angestellt. Die vollständig trockene Arsenverbindung (am besten gelingt der Versuch mit einer Sauerstoffverbindung) wird in die Kugel gebracht und mit einem Gemisch von Soda und Cyankalium (6mal mehr als die genommene Substanz) bestreut. Man muss besonders auf die vollkommene Trockenheit der Substanzen sein Augenmerk richten, da davon das Gelingen des Versuches abhängig ist. Man erwärmt anfangs gelinde und entfernt das sich etwa ausscheidende Wasser (welches in nicht vollkommener Trocknung seinen Grund hat) mit Filtrirpapier; schliesslich erwärmt man stärker. Das Arsen setzt sich an den Wänden der Röhre über der erwärmten Stelle in Gestalt eines characteristischen Metallspiegels ab. Wenn man den Versuch in einem Kohlensäurestrome vornimmt (was eine Aenderung in dem beschriebenen Apparate erfordert), wird die Reaction, die an sich schon empfindlich ist, noch empfindlicher.

2. *Reduction mit Kohle.* Die Sauerstoffverbindungen des Arsens werden durch Soda und Kohle, oder auch blos durch Kohle reducirt. Die Reduction mit Soda wird vor dem Löthrohre mit Kohle vorgenommen; das reducirte Arsen verbrennt zum Theil vollständig (weisser Rauch) und dabei tritt der characteristische Knoblauchgeruch auf. Die Reduction mit Kohle kann auch in einer zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre vorgenommen werden (dies ist indessen weniger allgemein, als die vorherige Methode). Ein kleines Stückchen arsenige Säure (mit ihr geht der Versuch am besten) wird in das Ende der Glasröhre gebracht und über dasselbe ein Stückchen Holzkohle geschoben. Beim Erhitzen der Stelle, wo die Kohle liegt, werden die Dämpfe der arsenigen Säure, wenn sie über die glühende Kohle streichen, reducirt und das Arsen scheidet sich als Spiegel ab.

3. *Abscheidung mit Zink.* Zink scheidet Arsen aus einer

salzsauren Lösung einer Verbindung desselben ab, da es in Salzsäure unlöslich ist. Hierbei wird aber immer Arsenwasserstoff gebildet und deshalb wird die Reaction mit Zink am besten in folgender abgeänderter Form angestellt.

4. *Durch Zersetzung des Arsenwasserstoffs.* Arsenwasserstoff, AsH_3, wird unter den gleichen Bedingungen wie der Antimonwasserstoff gebildet. Um die Reaction der Bildung desselben zur Prüfung auf Arsen zu benutzen, bewerkstelligt man den Versuch in einem kleinen Kölbchen von ungefähr 50 Ccm. Inhalt, welches mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen ist. Die eine Oeffnung versieht man mit einer dicht unter dem Pfropfen endigenden rechtwinklig gebogenen Röhre; in die andere Oeffnung bringt man ein Trichterrohr, welches bis auf den Boden des Kölbchens herabgeht. In das Kölbchen wird Zink gethan, dann durch das Trichterrohr Salzsäure und Wasser zugefügt und, je nach der Grösse des Kölbchens, 10—15 Minuten, bis der Wasserstoff alle Luft aus dem Kölbchen verdrängt hat, gewartet. Alsdann entzündet man das aus der Röhre ausströmende Gas: wenn man nicht lange genug gewartet hat, erfolgt beim Anzünden Explosion[1]). Jetzt fügt man ein wenig von der Arsenlösung hinzu, wenn man viel zufügt, so wird die Entwicklung des Wasserstoffes so stark (das sich ausscheidende Arsen bildet mit dem Zink ein galvanisches Element), dass die Flüssigkeit aus dem Apparat geschleudert wird. Der Versuch geht am besten mit Sauerstoffverbindungen (mit den Säuren des Arsens und deren Verbindungen). Die Wasserstoffflamme (s. § 94) wird nach dem Zufügen einer geringen Menge der Arsenverbindung bläulich und raucht (infolge der Bildung von Arsenigsäureanhydrid). Wenn man in die Flamme eine Porzellanschale bringt, erhält man einen Fleck (wenn man nur an einer Stelle erhitzt, verschwindet der Fleck, Arsen verflüchtigt sich). Der Arsenfleck ist schwarzbraun und hat starken metallischen Glanz (Unterschied von Antimon); eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium löst ihn sofort auf. Dies ist eine der empfindlichsten Reactionen auf Arsen: wo Spuren von Arsen aufzusuchen sind, muss der Versuch mit grosser Vorsicht angestellt werden (s. den Apparat von Marsh im Anhange, wo auch die Unterscheidungsreactionen von Antimon- und Arsenwasserstoff angegeben sind). Die Versuche mit Arsenwasserstoff müssen sehr vorsichtig gemacht werden, da das Gas äusserst giftig ist.

Arsenige Säure und ihre Salze. Das Anhydrid der arsenigen

[1]) Eine kleine Vorrichtung am Apparate kann die Explosion verhindern. Die Gasleitungsröhre wird aus zwei Theilen gefertigt, einem weiteren und einem engeren, in welchem ersteren sich ein aus Drathnetzstückchen geformter Pfropfen befindet.

Säure, As_2O_3, sowohl das glasartige als auch das porzellanartige, ist in Wasser schwer löslich; leichter ist es in Salzsäure löslich (beim Eindampfen dieser Lösung wird etwas Arsenchlorür gebildet, s. § 91 a). Die arsenige Säure ist eine schwache Säure; von ihren Salzen sind nur die mit den Alkalimetallen in Wasser löslich.

Die Reactionen der Salze der arsenigen Säure bestehen entweder in der Erhaltung characteristischer Salze derselben, oder in Reductionsreactionen, welche die arsenige Säure, indem man sie in Arsensäure überführt, zeigt.

Dreifach-Schwefelarsen, As_2S_3. Schwefelwasserstoff fällt nur aus saurer (schwachsaurer) Lösung einen gelben Niederschlag von dreifach-Schwefelarsen: neutrale und alkalische Lösungen werden nicht gefällt. Die Bedingungen der Fällung sind in § 89 enthalten. In farblosem Schwefelammonium ist es nicht löslich, in gelbem Schwefelammonium ist es unter Bildung eines Sulfosalzes löslich. Säuren fällen aus dieser Lösung fünffach-Schwefelarsen. Dreifach-Schwefelarsen löst sich auch in Aetzkali, Ammoniak und, was characteristisch ist, in kohlensaurem Ammonium (Unterschied von Zinn und Antimon). In Salzsäure (und Schwefelsäure) ist dreifach-Schwefelarsen beim Kochen unlöslich (Unterschied von Sn und Sb). Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure (oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium, oder beim Schmelzen mit Soda und Salpeter) geht es in Arsensäure über.

Von den Salzen der arsenigen Säure betrachten wir das Silber- und Kupfersalz: für ersteres ist die Reduction zu Silber, für letzteres die zu Kupferoxydul characteristisch. Die Benutzung dieser Reductionsreactionen ist bei den Zinnoxydulsalzen angegeben.

Silbersalz, Ag_3AsO_3. Salpetersaures Silber gibt in Lösungen von arsenigsauren Salzen einen gelblichweissen Niederschlag. Das Silbersalz löst sich in Salpetersäure, Ammoniak und auch in salpetersaurem Ammonium. Letzterer Umstand macht die Ausscheidung des Silbersalzes aus einer Lösung in Salpetersäure durch Neutralisation mit Ammoniak sehr schwer. Bei längerem Kochen einer Lösung von arsenigsaurem Silber in Ammoniak wird ein schwarzer Niederschlag von Silber erhalten; die arsenige Säure geht in Arsensäure über.

Kupfersalz. Kupfervitriol erzeugt in einer Lösung eines arsenigsauren Salzes einen gelbgrünen Niederschlag des Kupfersalzes. Wenn aber die Lösung des arsenigsauren Salzes vorher mit ziemlich viel Aetzkali versetzt worden war und man dann einige Tropfen Kupfervitriollösung zufügt — erhält man eine blaue Lösung und keinen Niederschlag. Beim Erwärmen der blauen Lösung scheidet

sich ein orangegelber Niederschlag von Kupferoxydul aus und die Flüssigkeit wird entfärbt (arsenige Säure geht in Arsensäure über)

$$AsK_3O_3 + 2CuSO_4 + 4KHO = AsK_3O_4 + Cu_2O + 2K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Ausscheidung des Arsens. Die Reactionen sind zu Anfang des Paragraphen aufgeführt und können auch als gute qualitative Reactionen dienen.

§ 97. *Arsensäure und ihre Salze.* Die Arsensäure, AsH_3O_4, ist in ihren Eigenschaften der Phosphorsäure ähnlich (die Salze beider sind isomorph). Nur die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich; die anderen sind in Wasser unlöslich, aber in Säuren mit den gleichen, bei den Salzen der Phosphorsäure beobachteten, Unterschieden löslich. Die Salze des Eisenoxydes und der Thonerde sind in Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren aber löslich; die Quecksilber-, Zinn-, Wismuth- und Molybdän-Ammoniumdoppelsalze sind in Salpetersäure unlöslich. In qualitativer (und quantitativer) Beziehung ist das Ammonium-Magnesiumsalz am meisten characteristisch (wie bei der Phosphorsäure).

Bei der Analyse werden die Verbindungen der arsenigen Säure oft in Arsensäure übergeführt, indem man dieselben auf dem Wasserbade mit concentrirter Salpetersäure (bei den Schwefelverbindungen mit rauchender Salpetersäure) zur Trockne verdampft, oder aber indem man sie mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure kocht. Bei diesen Reactionen wird Arsensäure erhalten; die Salze derselben werden durch Schmelzen der arsenigsauren Verbindungen mit Soda und Salpeter erhalten. Diese Fälle wurden bereits in § 90 betrachtet. Bei der volumetrischen Bestimmung der arsenigen Säure benutzt man auch die Oxydation mit Chlor oder Jod (s. II. Abthlg., Halogene). Bei der Analyse der natürlichen Arsenverbindungen (Kupfernickel u. a.) benutzt man das Schmelzen mit Soda und Salpeter oder das Behandeln mit Chlor (s. quantitative Bestimmungen).

Reactionen der Salze der Arsensäure. Die Reactionen auf Arsensäure bestehen in der Erhaltung characteristischer Salze derselben; von der arsenigen Säure wird sie dadurch unterschieden, dass sie keine Reductionserscheinungen hervorbringt.

Fünffach-Schwefelarsen, As_2S_5. Schwefelwasserstoff fällt aus einer sauren Lösung einen Niederschlag von dreifach-Schwefelarsen und Schwefel (s. § 90 a). Alkalische und neutrale Lösungen werden nicht gefällt und müssen deshalb vorher mit Salzsäure angesäuert werden. Die Arsensäure wird hierbei vollkommen zu arseniger Säure reducirt. Die Reaction verläuft deshalb äusserst langsam, anfangs wird gar kein Niederschlag gebildet; bei Gegenwart von Substanzen, die die Arsensäure reduciren, wie z. B. einer Lösung von schwefliger Säure oder schwefligsaurem Natrium und Salzsäure, tritt die Bildung des Niederschlags sehr bald ein. Wenn man dieses Mittel nicht anwenden kann, fällt man unter Erwärmen (bis

70⁰) mit Schwefelwasserstoff, aber selbst da geht die Reaction langsam (der Studirende muss darauf sein Augenmerk richten). — Fünffach-Schwefelarsen, welches gelb ist, wird nur aus einer Lösung in Schwefelammonium (aus dem Sulfosalze, s. § 89) bei der Fällung mit Säuren erhalten. Die Eigenschaften des fünffach-Schwefelarsens sind den in § 96 angegebenen Eigenschaften des dreifach-Schwefelarsens vollkommen ähnlich.

Das Ammonium-Magnesiumsalz, $Mg(NH_4)AsO_4$, ist das am meisten characteristische Salz der Arsensäure. Schwefelsaures Magnesium fällt bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak aus arsensauren Salzen (unter denselben Bedingungen wie bei der Phosphorsäure, s. § 30) einen weissen krystallinischen Niederschlag des Ammonium-Magnesiumsalzes. Der Niederschlag ist in Wasser nur wenig, in Säuren aber leicht löslich (er wird zur quantitativen Bestimmung des Arsens benutzt). Von dem analogen Salze der Phosphorsäure unterscheidet es sich dadurch, dass (aus seiner sauren Lösung) durch Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsen gefällt wird, ausserdem auch durch die Reaction mit salpetersaurem Silber (s. § 46) auf eine Lösung des vorher durch Auswaschen vom Chlorammonium befreiten Salzes in Salpetersäure, wobei arsensaures Silber erhalten wird. (Wir bemerken, dass auch die arsenige Säure ein dem äusseren Ansehen nach sehr ähnliches Ammonium-Magnesiumsalz gibt, welches aber in Wasser bei weitem löslicher ist).

Silbersalz, Ag_3AsO_4. Salpetersaures Silber fällt einen braunrothen Niederschlag von arsensaurem Silber. Dieses Silbersalz ist in Salpetersäure, Ammoniak und in salpetersaurem Ammonium löslich. Aus einer Lösung dieses Salzes in viel Salpetersäure fällt Ammoniak nicht wieder dieses Salz aus. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösung wird nicht metallisches Silber abgeschieden (Unterschied von arseniger Säure). Mit Hilfe der Silbersalze kann man die arsenige Säure von der Arsensäure unterscheiden. Wenn man das zu untersuchende Silbersalz in möglichst wenig Salpetersäure gelöst hat und vorsichtig (tropfenweise) mit Ammoniak neutralisirt, fällt anfangs braunes arsensaures Salz, hierauf gelbes arsenigsaures Silber.

Wir erwähnen, dass die Eigenschaften, Formeln und Anwendung der anderen arsensauren Salze (z. B. des Eisenoxydsalzes, des Wismuthsalzes u. a.) in der Analyse dieselben wie die der phosphorsauren Salze sind (s. § 65 u. II. Abtheilung, Phosphor).

Die Reactionen der Ausscheidung des Arsens sind zu Anfang des § 96 angeführt und können ebenso bei den Verbindungen der Arsensäure angewendet werden.

Die Verbindungen der arsenigen Säure und der Arsensäure

werden durch folgende Reactionen unterschieden: 1. die arsenige Säure durch die Reactionen des Silber- und Kupfersalzes; 2. die Arsensäure durch das Ammonium-Magnesiumsalz, das Silbersalz und die mit ihr nicht hervorzurufenden Reductionsreactionen.

Gang der qualitativen Analyse der ersten Untergruppe der fünften Metallgruppe.

§ 98a. *Metalle der 1. Untergruppe der V. Gruppe.* Die hierher gehörigen Metalle können 1. in saurer Lösung sein: Lösungen der Säuren u. a. in Salzsäure, Königswasser u. s. w.; 2. in neutraler Lösung können die löslichen (Alkali-) Salze dieser Metalle und 3. in alkalischer Lösung, z. B. ein Sulfosalz, sein. In allen drei Fällen ist die erste Operation die Darstellung der Schwefelverbindungungen, da aber die Methode für alle drei Fälle etwas verschieden ist, betrachten wir sie einzeln. Die Analyse beginnt mit der Prüfung der Lösung mit Lakmuspapier.

1. *Saure* Lösungen verdünnt man mit Wasser, ganz gleich, ob hierdurch ein Niederschlag gebildet wird oder nicht, und behandelt mit Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Ausfällung (s. § 89). Wir machen wiederholt darauf aufmerksam, dass bei Gegenwart von Arsensäure nicht sofort ein Niederschlag eintreten kann; zur vollständigen Ueberzeugung muss man die Reaction wie in § 97 angegeben ausführen.

2. *Neutrale* Lösungen werden vor der Fällung mit Salzsäure angesäuert; man fügt einige Tropfen bis zur schwach sauren Reaction hinzu. Hierdurch kann, wenn z. B. Brechweinstein zugegen ist, ein Niederschlag eines basischen Salzes gebildet werden, aber auch hier fällt man trotzdem mit Schwefelwasserstoff und führt die Reaction wie im vorhergehenden Falle aus.

3. *Alkalische* Lösungen werden angesäuert, mit der Ansäuerung muss man vorsichtig sein. Wenn man Sulfosalze hat, wird bei der Ansäuerung Schwefelwasserstoff frei (Schwefelammonium oder irgend eine andere Schwefelverbindung wird zersetzt) und infolge dessen schon direct ein Niederschlag der Schwefelverbindungen gebildet; um sich zu überzeugen, ob die Fällung schon vollständig ist, muss man die abfiltrirte Lösung nochmals mit Schwefelwasserstoff behandeln. Wir fügen hinzu, dass in diesem Falle Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung der Sulfosalze zugefügt wird. Wenn man die Schwefelverbindungen erhalten und gut ausgewaschen hat, bewerkstelligt man deren Trennung. Gute Methoden hierzu sind sehr umständlich: wie bereits bei den allgemeinen Reactionen gesagt wurde, bedienen wir uns der nicht vollkommen genauen Re-

action mit Salzsäure oder kohlensaurem Ammonium auf die Schwefelverbindungen.

1. *Kochen der Schwefelverbindungen mit Salzsäure.* Der Niederschlag der Schwefelverbindungen wird in ein Kölbchen gebracht und mit Salzsäure so lange gekocht, bis kein Geruch von Schwefelwasserstoff mehr auftritt (s. § 89 d). Nachdem man das Schwefelarsen abfiltrirt und gewaschen hat, behandelt man dasselbe mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (s. § 90) und stellt in der erhaltenen und nöthigenfalls concentrirten Lösung (sehr oft wird hierbei Schwefel abgeschieden) die characteristischen Reactionen auf Arsensäure an. Die durch Lösen der Schwefelverbindungen erhaltene Lösung von Zinn und Antimon benutzt man, indem man einige Tropfen derselben auf einem Platinblech mit Zinn zusammenbringt, zur Prüfung auf Antimon (s. § 94). Ein schwarzer Fleck ist das Kennzeichen des Antimons. Bei Gegenwart von Antimon fällt man, behufs Trennung desselben von Zinn, beide Metalle mit Zink aus (s. § 91 c). Die ausgeschiedenen Metalle behandelt man mit kochender Salzsäure: mit der Lösung stellt man Reactionen auf Zinn an (durch Einwirkung von $HgCl_2$ oder Fe_2Cl_6 und rothem Blutlaugensalz, s. § 92). Mit dem auf dem Filter zurückgebliebenen schwarzen Pulver von metallischem Antimon macht man Controlversuche nach § 94.

2. *Die Behandlung der Schwefelverbindungen mit kohlensaurem Ammonium* geschieht nach § 89 c. Die Flüssigkeit filtrirt man ab und wäscht den aus Schwefelzinn und Schwefelantimon bestehenden Niederschlag aus. Man löst beide in Salzsäure und verfährt wie in 1 angegeben. Die Lösung des Schwefelarsens in kohlensaurem Ammonium behandelt man mit Salzsäure und, nachdem man das ausgeschiedene Schwefelarsen in Salzsäure und chlorsaurem Kalium gelöst hat, macht man (wie in 1.) Reactionen auf Arsensäure. — Die Methode ist nicht genau, eine vollkommene Trennung lässt sich nicht erreichen (und deshalb verlaufen einige Reactionen nicht ganz glatt).

Bei genauen Analysen geschieht die Trennung der Metalle dieser Untergruppe nach den quantitativen Trennungen, indem man die ursprüngliche Trennnung der Metalle durch Schmelzen der Säuren mit Aetznatron benutzt (s. § 101).

Die Reactionen auf die Oxydationsstufen müssen mit der ursprünglichen Lösung, nachdem man die Metalle aufgesucht hat, angestellt werden, s. § 93, § 95 und § 97. Bevor man zu ihrer Ausführung schreitet, muss man überlegen, ob dieselbe bei Gegenwart der gefundenen Metalle möglich ist.

b. *Metalle der 1. Untergruppe der V. Gruppe und Metalle der IV., III., II. und I. Gruppe.* Der Gang der Analyse ist wie

bei dem vorhergehenden Theile; er wird jedoch bei Gegenwart der anderen Metalle complicirter. — Die erste Operation ist auch hier die Ansäuerung mit Salzsäure, die drei Fälle (Ansäuerung der sauren, neutralen und alkalischen Lösung) können auch hier stattfinden.

1. Aus saurer Lösung wird ein Niederschlag von Chlorsilber und Quecksilberchlorür gebildet — Chlorblei wird bekanntlich nicht vollkommen ausgefällt. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und wie in § 83 angegeben untersucht. Es ist klar, dass in diesem Falle Salzsäure bis zur vollständigen Ausfällung der Chlorverbindungen zugefügt wird.

2. In der neutralen und alkalischen Lösung kann bei der Ansäuerung ein Niederschlag entstehen (wenn sich der Niederschlag beim Kochen wieder löst, braucht man keine Rücksicht auf denselben zu nehmen). Wenn Entwicklung von Schwefelwasserstoff stattfindet, waren es Sulfosalze, und der Niederschlag besteht alsdann aus den Schwefelverbindungen der V. Gruppe, — dieser Niederschlag wird wie weiter unten angegeben (mit Schwefelammonium u. s. w.) behandelt. —

Nach dem Behandeln mit Salzsäure fällt man mit Schwefelwasserstoff (oder Schwefelwasserstoffwasser — wir erinnern an das in § 97 von der Fällung der Arsensäure Gesagte). Der Niederschlag der Schwefelverbindungen muss vollständig ausgewaschen werden (Controlversuch bezüglich der vollständigen Auswaschung, indem man einen Tropfen des Waschwassers auf einem Platinblech verdampft, s. S. 51, Anmerkung). Das Filtrat dient zur Prüfung auf die Metalle der III., II. und I. Gruppe, indem man nach § 64 u. f. verfährt. — Der feuchte Niederschlag der Schwefelverbindungen der IV. und V. Gruppe wird in ein Kölbchen gespült und mit Schwefelammonium (zweimal, wie in § 89 angegeben) unter schwachem Erwärmen behandelt. Die unlöslichen Schwefelverbindungen der IV. Gruppe werden abfiltrirt, gut gewaschen und nach § 83 untersucht. Die Lösung der Sulfosalze wird mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure, die man nach und nach zugiesst, versetzt; der Niederschlag der Schwefelverbindungen der V. Gruppe wird wie zu Anfang dieses Paragraphen angegeben untersucht. Bei Gegenwart von Kupfer behandelt man statt mit Schwefelammonium mit Schwefelnatrium, wobei jedoch die Abwesenheit von Quecksilber nothwendig ist (s. § 72 a).

Im Anschluss hieran erwähnen wir, dass man bei der Analyse, ehe man alle diese Reactionen anstellt, am besten die Reactionen in einzelnen Portionen der Lösungen oder Niederschläge vorher probirt. Da selten alle Metalle der verschiedenen Gruppen bei einer

Analyse zugegen sind (z. B. sind in einer alkalischen Lösung die Metalle der III. und IV. Gruppe nie zugegen), so erspart man durch die vorläufigen Versuche, welche die unnöthigen Reactionen ausschliessen, Zeit.

Quantitative Bestimmungen und Trennungen.

§ 99. **Gewichtsbestimmungen.** *Bestimmung des Zinns.* Zinn wird ausschliesslich als Zinnsäure bestimmt, als welche es direct oder nach vorhergegangener Fällung als Schwefelzinn erhalten wird. Saure Lösungen, die Salzsäure oder Chlormetalle enthalten, dürfen nicht eingedampft werden.

Als Zinnsäure. 1) Mit Salpetersäure. Zinn (oder auch Legirungen) und dessen Verbindungen, die keine nichtflüchtigen Säuren enthalten (die Abwesenheit von Chlorverbindungen ist, wie bereits bemerkt, nothwendig), werden (nachdem das Metall oder die Legirung vorher zerkleinert worden sind) in einem Kölbchen mit Salpetersäure (sp. G. = 1,3) behandelt. Die Säure wird allmählig zugesetzt, das Kölbchen mit einem Uhrglase bedeckt und in der Kälte die Reaction bewerkstelligt. Gegen das Ende der Reaction wird das Kölbchen auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der unlösliche Rückstand vollkommen weiss geworden ist. Alsdann bringt man den Niederschlag und die Lösung in eine Porzellanschale, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, fügt Wasser hinzu und filtrirt; der Niederschlag wird am besten in einem Porzellantiegel über der Gebläselampe geglüht. Wenn man Schwefelzinn hatte, wirft man beim Glühen behufs Entfernung der Schwefelsäure Stückchen von kohlensaurem Ammonium in den Tiegel. *2) Fällung mit neutralen Salzen.* Zinn muss als Oxydverbindung zugegen sein; Oxydulverbindungen werden vorher in Oxydverbindungen übergeführt (mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium). Die Lösung wird vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Wenn Trübung eintreten sollte, so fügt man einige Tropfen Salzsäure hinzu, dann setzt man eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Ammonium oder schwefelsaurem Natrium hinzu und erwärmt einige Zeit. Den Niederschlag von Zinnsäure wäscht man anfangs durch Decantation, schliesslich auf dem Filter und glüht ihn. Von der Vollständigkeit der Ausfällung überzeugt man sich, indem man zu dem Filtrate nochmals schwefelsaures Natrium zusetzt und erwärmt. Die Methode ist genau.

Fällung des Schwefelzinns (wird fast ausschliesslich bei Trennungen des Zinns angewendet). Die Zinnoxydulsalze werden mit Schwefelwasserstoff (Gas oder Lösung) aus einer mit Wasser verdünnten und schwachsauren Lösung gefällt. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung lässt man zum Absetzen eine halbe Stunde stehen und filtrirt dann. Bei der Fällung der Verbindungen der Zinnsäure mit Schwefelwasserstoff stellt man das bedeckte Glas an einen warmen Ort, lässt absetzen und wartet bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Das Schwefelzinn wird am besten zuerst mit einer Kochsalzlösung, dann mit essigsaurem Ammonium (und etwas Essigsäure) gewaschen, andernfalls geht der Niederschlag sehr leicht mit durch das Filter. Der Niederschlag wird durch vorsichtiges Glühen im Tiegel (bis keine schweflige Säure mehr entweicht) in Oxyd übergeführt; gegen das

Ende der Operation gibt man starke Hitze und wirft einige Stückchen kohlensaures Ammonium in den Tiegel.

Bestimmung des Antimons. Antimon wird vorzugsweise als dreifach-Schwefelantimon bestimmt.

Als dreifach-Schwefelantimon. Zur Fällung mit Schwefelwasserstoff säuert man die Lösung mit Salzsäure an, wenn dies nicht geht, verdünnt man bei Gegenwart von Weinsäure mit Wasser. Der Kolben, in dem sich die Flüssigkeit befindet, wird mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen: durch die eine Oeffnung geht eine Röhre bis auf den Boden des Kolbens und dient zum Einleiten des Schwefelwasserstoffes, durch die andere geht eine kleine rechtwinklig gebogene, dicht unter dem Kork endigende Röhre, deren äusseres Ende mit einer Röhre, die in ein Gefäss mit Wasser geht, verbunden wird, um den Luftzutritt abzuschneiden. Nachdem man die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, was schliesslich, wenn es geht, unter gleichzeitigem Kochen geschieht, lässt man zum Absetzen einige Zeit stehen, vertreibt den Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure, filtrirt sofort durch ein gewogenes Filter (Trocknung bei 100°) und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Zur schliesslichen Bestimmung (im Niederschlage ist noch Wasser und bisweilen Schwefel) löst man einen Theil des Niederschlages in kochender Salzsäure. Die vollständige Auflösung kennzeichnet die Abwesenheit von Schwefel, man muss nur noch das Wasser entfernen; ein Theil des Niederschlages wird gewogen und in ein Porzellanschiffchen gethan, welches man in eine Glasröhre schiebt und in einem Kohlensäurestrom glüht, bis die orangegelbe Farbe des Niederschlages sich in schwarz verwandelt. Man lässt sodann im Kohlensäurestrom erkalten. Nachdem man das Schiffchen gewogen und so die Menge des Schwefelantimons gefunden hat, berechnet man den gefundenen Verlust auf die ganze Menge des Niederschlages. Bei Gegenwart von Schwefel muss das Erhitzen bis zur vollständigen Verflüchtigung desselben fortgesetzt werden.

Die Bestimmung des Arsens geschieht als arsensaures Ammonium-Magnesium oder als dreifach Schwefelarsen. Beide Methoden sind, wenn man die nöthigen Bedingungen einhält, genau. Bei der Trennung des Arsens benutzt man auch noch andere Methoden, dieselben werden bei den Trennungen (s. § 101) beschrieben.

Bestimmung als Ammonium-Magnesiumsalz. Das Arsen muss als Arsensäure vorhanden sein (wenn nöthig oxydirt man durch Eindampfen mit Salpetersäure). Die Lösung verdünnt man mit überschüssigem Ammoniak (hierbei darf kein Niederschlag entstehen) und fällt nach einiger Zeit mit der Magnesiamischung (s. § 125). Die Flüssigkeit, die stark nach Ammoniak riecht, lässt man 24—48 Stunden stehen und filtrirt alsdann durch ein gewogenes Filter. Der Niederschlag wird aus dem Glase auf das Filter mit der bereits abfiltrirten Flüssigkeit gespült (dies geschieht, um die Menge des Waschwassers zu verringern). Der Niederschlag wird auf dem Filter mit einem Gemisch von 3 Thl. Wasser und 1 Thl. Ammoniak so lange gewaschen, als noch mit salpetersaurem Silber, bei Gegenwart von Salpetersäure, ein Niederschlag entsteht. Der bei 103° getrocknete Niederschlag hat die Formel $Mg(NH_4)AsO_4$. Zur definitiven Bestimmung des Arsens wird derselbe durch gelindes Glühen in Pyroarseniat $Mg_2As_2O_7$ übergeführt. Das Filter wird für sich verbrannt, nachdem man es vorher mit Ammoniumnitrat befeuchtet und dann wieder gut ausgetrocknet hat.

Als dreifach Schwefelarsen. Bei der Fällung der Lösungen von

arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff werden die beim Antimon angegebenen Bedingungen eingehalten. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Wenn dem dreifach-Schwefelarsen Schwefel beigemengt ist (was bei Gegenwart von Substanzen, die Schwefelwasserstoff zersetzen, der Fall sein kann), führt man dasselbe in Arsensäure über. Man kann die Oxydation mit Chlor bei Gegenwart von Aetzkali oder mit concentrirter Salpetersäure vornehmen. Der ganz trockne Niederschlag wird in eine Porzellanschale gebracht, mit überschüssiger Salpetersäure begossen und mit einer Glasplatte bedeckt. Wenn die Hauptreaction vorüber ist, wird die Schale auf dem Wasserbade erwärmt. Das Filter wird auch mit zersetzt, aber getrennt von der Hauptportion. Nachdem man beide Lösungen vereinigt hat, bestimmt man das Arsen als arsensaures Ammonium-Magnesium. Lösungen von Arsensäure werden mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmen bis auf 70°, oder noch besser, nachdem man vorher eine Lösung von schwefliger Säure zugefügt hat, gefällt. Der Niederschlag enthält immer Schwefel, zur Bestimmung führt man ihn in Arsensäure über und bestimmt dieselbe als Magnesiumdoppelsalz. — Die Entfernung des Schwefels aus dem Schwefelarsen kann auch mit Schwefelkohlenstoff geschehen, doch nur dann, wenn die Fällung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte geschah.

§ 100. **Volumetrische Bestimmungen.** *Bestimmung des Zinns.* Zinn wird volumetrisch entweder durch Titration mit Jod bestimmt oder indirect, indem man die Menge Eisenoxyd, die durch dasselbe in Oxydul übergeführt wird, mit Chamäleon bestimmt.

1. *Mit Jod.* Zinn oder ein Oxydulsalz wird in Salzsäure in einem Kohlensäurestrome (indem man ein Stück Platin zum Zinn thut) gelöst, alsdann fügt man weinsaures Natrium-Kalium (Seignettesalz) und überschüssiges doppeltkohlensaures Natrium hinzu. Zur Lösung fügt man Stärkekleister und bestimmt die Menge des Zinnoxyduls durch Titration mit Jodlösung (s. II. Abtheilung, volumetrische Bestimmung der Halogene). Zwei Atomgew. Jod (254) entsprechen einem Atomgew. (118) Zinn.

2. *Durch Titration mit Chamäleon.* Man analysirt entweder metallisches Zinn oder Zinnchlorür oder zweifach Schwefelzinn (Oxyd). Die Reaction ist auf die Reduction von Eisenchlorid durch diese Verbindungen gegründet. Nachdem man eine bestimmte Menge einer Eisenchloridlösung genommen hat (man wägt Klavirsaitendraht ab und löst denselben in Salzsäure (unter Hinzufügen von chlorsaurem Kalium), lässt man auf dieselbe Zinnchlorür einwirken oder erwärmt mit fein vertheiltem Zinn; infolge der Reduction entsteht eine bestimmte Menge Eisenoxydul, deren Menge durch Titriren mit Chamäleon bestimmt wird (§ 55). Da die Titration bei Gegenwart von Salzsäure erfolgt, muss man die bei den Beispielen der volumetrischen Analyse angegebenen Vorsichtsmassregeln (IV. Abtheilung) beobachten. Die Menge des Zinns ergibt sich durch Berechnung nach foldender Gleichung:

$$SnCl_2 + Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 2FeCl_2$$

$$Sn + 2Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 4FeCl_2 . \; SnS + 2Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 4FeCl_2 + S$$

Bestimmung des Arsens. Arsenige Säure (0,1 Gr.) oder ein Salz derselben wird in einer gesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium (20 Ccm.) gelöst, Stärkekleister zugefügt und mit einer titrirten Jodlösung titrirt (s. II. Abtheilung, Halogene). Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$As_2O_3 + 4NaHO + 4J = As_2O_5 + 4NaJ + 2H_2O$$

Nach der Methode von Bunsen reagirt man auf arsenige Säure (ungefähr 0,2 Gr.) bei Gegenwart einer gewogenen Menge von chromsaurem Kalium mit Salzsäure. Es wird weniger Chlor ausgeschieden als der genommenen Menge doppeltchromsaurem Kalium entspricht, das Deficit (die Menge des Chlors, die zur Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure nothwendig ist) entspricht der Menge der arsenigen Säure

$$As_2O_3 + Cl_4 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HCl$$

Die Specialitäten sind in der II. Abtheilung bei den Halogenen angegeben. Als Arsensäure kann das Arsen nach Methoden, die den Bestimmungen der Phosphorsäure analog sind (s. II. Abtheilung Phosphor) bestimmt werden.

Bestimmung des Antimons. Die Titration der antimonigen Säure mit Jod geschieht unter den gleichen wie bei Zinn und Arsen aufgeführten Umständen (die Lösung geschieht bei Gegenwart von Weinsäure). In neuester Zeit ist die Titration direct mit Chamäleon oder besser mit chromsaurem Kalium vorgeschlagen worden (Kessler). Bei beiden Methoden ist die Reaction auf den Uebergang der antimonigen Säure in Antimonsäure gegründet.

§ 101. III. **Trennungen.** a. *Metalle der 1. Untergruppe der V. Gruppe.* Zur Trennung der Metalle der 1. Untergruppe gibt es viele Methoden; jedes der Metalle besitzt eine Verbindung, die die Trennung desselben von den übrigen gestattet. Zur Beurtheilung dieser Methoden ordnen wir dieselben nach den Metallen: bei jedem sind nur die Methoden aufgeführt, welche auf die Eigenschaften des zu untersuchenden Metalles gegründet sind. Im Allgemeinen ist die Trennung des Antimons auf die Unlöslichkeit des antimonsauren Natriums, des Arsens auf die Unlöslichkeit des arsensauren Ammonium-Magnesiums gegründet; das Zinn bleibt nach der Fällung beider zurück.

Trennung des Antimons. Die Metalle (oder ihre Legirungen) werden in einem Porzellantigel mit Salpetersäure (sp. G. = 1,4), die man nach und nach zufügt, oxydirt. Nach Beendigung der Oxydation verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und bringt die Masse in einen Silbertiegel. Der Porzellantiegel wird mit einer Lösung von Aetznatron ausgespült und das Spülwasser in den Silbertiegel, in den man noch festes Aetznatron wirft, gebracht. Die Masse wird vorsichtig zum Schmelzen erhitzt und längere Zeit im Schmelzen erhalten. Die abgekühlte Schmelze wird mit heissem Wasser behandelt, bis der unlösliche Rückstand feinkörnig geworden ist. Alsdann fügt man Wasser und Alkohol (1 Vol. Alkohol, 3 Vol. Wasser) hinzu und lässt 24 Stunden stehen. Das Waschen geschieht mit verdünntem Alkohol (mit demselben Gemisch). Der Niederschlag wird in Salzsäure bei Gegenwart von Weinsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Bestimmung geschieht als Schwefelantimon nach § 99. Zinn und Arsen (im Filtrate vom Antimonsalz) werden als arsensaures Zinn, indem man einige Tropfen kohlensaures Natrium zusetzt, mit Salzsäure gefällt, und hierauf, ohne filtrirt zu werden, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt (s. § 99). Die Schwefelmetalle werden nach den weiter unten angegebenen Methoden getrennt. Bei der Trennung des Antimons nur von Arsen wird letzteres, nachdem man den Alkohol verjagt hat, direct aus dem Filtrate als arsensaures Ammonium-Magnesium gefällt (s. § 99).

Trennung des Arsens. Bei der Trennung des Arsens blos von Antimon führt man dasselbe in Arsensäure über (mit Königswasser oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium, s. § 99) und fällt bei Gegenwart von

Weinsäure, nachdem man Chlorammonium und Ammoniak zugefügt hat, mit dem Magnesiagemisch (s. § 125). Der Niederschlag des Ammonium-Magnesiumsalzes wird in Salzsäure gelöst und von Neuem mit Ammoniak, behufs Entfernung einer geringen Menge von weinsaurem Magnesium, gefällt. Eine Abänderung dieser Methode zur Trennung des Arsens von Zinn besteht darin, dass man die Metalle (oder ihre Verbindungen) mit Salpetersäure, wie in § 99, oxydirt, und nach dem Eindampfen die erhaltene Masse mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium behandelt. Aus der Lösung der Sulfosalze scheidet man auf gewöhnlichem Wege (s. § 101 b) arsensaures Ammonium-Magnesium aus und fällt aus dem Filtrate, nachdem man dasselbe mit Salzsäure angesäuert hat, Schwefelzinn (s. § 101 b). Das Verfahren nach Rose, der Trennung des Arsens und Zinns ist auf die Flüchtigkeit des Schwefelarsens (im Schwefelwasserstoffstrome) gegründet, es ist complicirter als die vorhergehenden Methoden Die neue Methode der Bestimmung des Arsens als As_2S_5 von Bunsen s. Zeitschr. f. anal. Chemie XVIII. p. 265.

Trennung des Zinns. Gute Trennungsmethoden, die auf die Eigenschaften des Zinns gegründet sind, sind wenig gekannt, deshalb bestimmt man dasselbe, indem man die anderen Metalle nach den oben angegebenen Methoden abtrennt. Die Löslichkeit des Zinns in Salzsäure wird bisweilen zur Trennung von Antimon benutzt (nachdem man beide vorher mit Zink reducirt hat), bisweilen auch die Fällung des Antimons mit Zinn. Diese Methoden werden nur in wenigen Fällen angewendet und sind nicht so genau als die bei den anderen Metallen beschriebenen Methoden. Wir führen noch die *Methode von Winkler* an. Bei derselben müssen die Metalle als höhere Oxydationsstufen zugegen sein. Die Lösung wird auf 300 Ccm. verdünnt und eine Lösung von Chlorcalcium zugefügt (ungefähr 15 Mal mehr als Zinn zugegen ist), dann neutralisirt man mit kohlensaurem Kalium und fügt, nachdem man Cyankalium zugesetzt hat, von Neuem kohlensaures Kalium bis zur vollständigen Ausscheidung von kohlensaurem Calcium hinzu: im Niederschlage ist alsdann auch alles Zinn mit enthalten. Die Lösung wird fast bis zum Sieden erhitzt. Nachdem man die abgeklärte Lösung durch ein Filter gegossen hat, löst man den Niederschlag in dem Glase in Salzsäure und fällt ihn wieder mit Potasche und Cyankalium aus. Den Niederschlag filtrirt man ab, wäscht, trocknet und glüht ihn heftig. Man behandelt ihn alsdann mit verdünnter Salzsäure, welche nur den Kalk löst. Das Zinnoxyd filtrirt man abermals und bestimmt es. Bei dieser Methode bleiben Antimon und Arsen in Lösung.

Zinnoxydul und Zinnsäure werden so getrennt, dass man, nachdem man in der einen Portion die Gesammtmenge des Zinns (als Zinnsäure nach § 99) bestimmt hat, in der anderen Portion die Menge des Oxydules (durch Titration mit Chamäleon, § 100) bestimmt.

Die Trennung der arsenigen und Arsensäure, der antimonigen und Antimonsäure geschieht ebenfalls genau. In der einen Portion bestimmt man die Gesammtmenge des Arsens oder Antimons (nach § 99), in einer anderen Portion die arsenige oder antimonige Säure (mittelst volumetrischer Bestimmung nach § 100). In allen Fällen findet man, wenn man die Menge der niederen Oxydationsstufe bestimmt hat, und die Gesammtmenge des Metalles kennt, durch Berechnung die Menge der höheren Oxydationsstufe.

b. *Metalle des 1. Untergruppe der V. Gruppe, von den Metallen der IV., III., II., I. Gruppe. Allgemeine Methode*: Fällung der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff (Trennung von I., II., III. Gruppe) und

Fällung von Sulfosalzen (Trennung von der IV. Gruppe). Die Fällung mit Schwefelwasserstoff erfolgt unter den in § 86 angeführten Bedingungen. Das Ansäuern geschieht mit Salzsäure und das Fällen aus einer stark mit Wasser verdünnten Lösung. Speciell müssen wir das in § 99 von der Fällbarkeit der Metalle der V. Gruppe mit Schwefelwasserstoff Gesagte im Auge haben. Bei der Trennung von Antimon verdünnt man mit Wasser und fällt bei Gegenwart von Weinsäure. Zink kann wegen der Bildung des Sulfosalzes $(Zn)_3(AsS_4)_2$ so nicht von arsensauren Salzen getrennt werden; in diesem Falle muss man vorher die Arsensäure zu arseniger Säure reduciren (mit einer Lösung von schwefliger Säure). Bei der Trennung von den Metallen der IV. Gruppe wird, nachdem man mit Schwefelwasserstoff (unter Beobachtung der angegebenen Bedingungen) gefällt hat, der ausgewaschene, noch feuchte Niederschlag mit gelbem Schwefelammonium längere Zeit unter schwachem Erwärmen behandelt. Nachdem man den mit Schwefelammonium behandelten Niederschlag abfiltrirt und diese Operation noch ein Mal wiederholt hat, wäscht man die Schwefelverbindungen der IV. Gruppe (mit Wasser und Schwefelammmonium) aus. Aus der Lösung der Sulfosalze der Metalle der V. Gruppe scheidet man, indem man in kleinen Portionen nach und nach Salzsäure zusetzt, die Schwefelverbindungen wieder aus (bei der Trennung des Kupfers nimmt man neben Schwefelammonium Schwefelnatrium, wobei aber kein Quecksilber zugegen sein darf). Die Trennung von den Metallen der IV. Gruppe kann noch etwas anders bewerkstelligt werden, indem man nicht mit Schwefelwasserstoff fällt, sondern direct überschüssiges gelbes Schwefelammonium zufügt. Auch in diesem Falle muss die Behandlung des Niederschlages mit Schwefelammonium zwei Mal wiederholt werden. Wo es geht, ist es bequemer, die Sulfosalze durch Schmelzen (der Oxyde, Salze u. s. w.) mit 3 Thl. wasserfreier Soda und 3 Thl. Schwefel in einem geschlossenen Porzellantiegel darzustellen. Wenn der Inhalt des Tiegels vollständig schmilzt, und der Ueberschuss des Schwefels verbrannt ist, zieht man die Sulfosalze der V. Gruppe mit Wasser aus; die Schwefelverbindungen der IV. Gruppe bleiben ungelöst zurück.

Specielle Methoden. Dieselben sind in vielen Fällen einfacher. 1. Die Flüchtigkeit der Chlorverbindungen des Arsens, Zinns und Antimons gestattet, dieselben von den Metallen, welche keine flüchtigen Chlorverbindungen geben, zu trennen (hauptsächlich von Kupfer, Silber, Kobalt, Nickel). Der Versuch wird in demselben Apparate und unter den gleichen Bedingungen wie in § 86 angestellt. Auf die gleiche Eigenschaft ist auch die Trennung des Zinns, Arsens und Antimons von den Metallen der I. und II. Gruppe gegründet, der Versuch ist aber hier bei Weitem einfacher als der vorhergehende. Die trocknen Substanzen werden mit 5 Thl. Chlorammonium gemischt, in einem Porzellantiegel mit Platindeckel so lange geglüht, bis alles Chlorammonium und die Chlorverbindungen der Metalle der V. Gruppe verflüchtigt sind. Das Glühen wird bis zu constantem Gewichte des Tiegels wiederholt.

2. Arsen und Antimon werden, da sie lösliche Alkalisalze bilden, auf diese Weise von den Metallen der III. und IV. Gruppe getrennt. Die Arsenverbindungen werden durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium und Salpeter oxydirt; die Verbindungen des Antimons (und auch Arsens) werden (in trocknem Zustande, z. B. in Erzen) mit Chlor bei Gegenwart von Aetzkali oxydirt; in Lösung geht Arsen und Antimon, im Niederschlage bleiben die Oxyde der Metalle der III. und IV. Gruppe.

3. Zur Trennung des Zinns (besonders in Legirungen) führt man

dasselbe durch Behandeln mit Salpetersäure (s. § 99) in unlösliche Zinnsäure über. Die Methode kann nicht bei Gegenwart von Wismuth, Eisen, Mangan angewendet werden; die Trennung von Kupfer und Blei ist nach dieser Methode nicht vollkommen genau (man trennt in diesem Falle nach der allgemeinen Methode). Von den Metallen der I., II., III. Gruppe und auch von Kupfer wird das Zinn genau durch Fällen mit schwefelsaurem Natrium getrennt (s. § 99).

4. Zur Trennung des Arsens von den anderen Metallen benutzt man, abgesehen von dem arsensaurem Ammonium-Magnesium, welches die Trennung von Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Aluminium gestattet, noch viele Methoden (z. B. als arsensaure Salze des Quecksilbers, Eisens, Molybdän-Ammoniums) die unter den gleichen Bedingungen wie die Trennung der Phosphorsäure (s. II. Abtheilung, Phosphor) gehandhabt werden.

Anhang.

1.

Analyse der natürlichen Verbindungen des Zinns, Antimons und Arsens. Zinn findet sich in der Natur ausschliesslich als Zinnstein (Zinnsäure), ein in Säuren unlösliches Mineral, dessen Analyse durch Schmelzen mit Aetzkali erfolgt. Beim Ausziehen mit Wasser wird zinnsaures Kalium gelöst. Arsen findet sich oft gediegen, hauptsächlich aber mit anderen Metallen zusammen, von ihnen war ein Theil schon bei Kobalt und Nickel (Kupfernickel, Kobaltspeise u. a., s. S. 135), ein anderer Theil bei den Metallen der IV. Gruppe (Fahlerze, s. S. 193) erwähnt. Von diesen Verbindungen führen wir noch den Arsenkies $FeSAs$ an. Ein grosser Theil derselben ist in Säuren unlöslich: man führt sie durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, Behandeln mit Chlor nach der in § 101 aufgeführten Methode in lösliche Verbindungen über. Wir müssen noch die zwei Schwefelverbindungen des Arsens: das Realgar, AsS_2 und das Operment, AsS_3, erwähnen, deren Analyse auf die Eigenschaften der Schwefelverbindungen und deren Ueberführung in Arsensäure gegründet ist, s. § 90. Für Antimon ist das dreifach-Schwefelantimon, welches in Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslich ist, das wichtigste Erz. Die Verbindungen des Schwefelantimons mit den anderen Schwefelmetallen (z. B. Braunit, Zinkenit u. a.) sind fast alle in Salzsäure löslich (bisweilen muss man chlorsaures Kalium mit zu Hilfe nehmen).

2.

Anwendung der Verbindungen der Metalle dieser Untergruppe bei der Analyse. Bei der Analyse werden hauptsächlich die Verbindungen des Zinnoxyduls zur Erzeugung von Reductionsreactionen angewendet. Zinnchlorür wird zur Reduction der Chromsäure (§ 42), der Kupferoxydsalze (§ 78), der Quecksilberverbindungen (§ 76), angewendet. Die volumetrische Bestimmung des Eisenoxydes geschieht gleichfalls mit einer Zinnchlorürlösung (§ 44). Eine Lösung von Zinnoxydul in Aetzkali bewirkt noch stärkere Reductionsreactionen: die Anwendung dieses Rea-

genses zur Analyse ist bei den Kupfersalzen (§ 78) und bei Wismuth (§ 82) aufgeführt. Bei der volumetrischen Analyse werden Reductionsreactionen mit arseniger Säure hervorgebracht (s. II. Abtheilung, Halogene).

3.

§ 102. **Der Apparat von Marsh.** Die Eigenschaften des Antimon- und Arsenwasserstoffes wurden als sehr empfindliche Reactionen zur Prüfung auf Antimon und Arsen aufgeführt. Aus den Wasserstoffverbindungen der genannten Metalle wurde durch Zersetzung derselben bei hoher Temperatur ein Fleck erhalten. Die Untersuchung des Fleckes gestattet nicht gut Antimonwasserstoff von Arsenwasserstoff zu unterscheiden; um dies zu ermöglichen, muss der Versuch der Darstellung der Wasserstoffverbindungen anders bewerkstelligt werden. Eine ähnliche Untersuchung wird zuweilen bei gerichtlich medicinischen Fällen angewendet. Der Apparat, der zu diesem Zwecke benutzt wird, der Apparat von Marsh, besteht aus einem Wasserstoffentwicklungsapparat. Der entwickelte Wasserstoff oder Arsen- und Antimonwasserstoff, wird in einer Chlorcalciumröhre, durch welche er hindurch geht, getrocknet. In Verbindung mit dem Chlorcalciumrohre befindet sich eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase in der die Untersuchung vorgenommen wird; sie ist mehrmahls verengt und am Ende in eine Spitze ausgezogen. Wenn der Apparat mit Wasserstoff gefüllt, und am Ende der Röhre derselbe angezündet worden ist, prüft man die benutzten Materialien auf ihre Reinheit; der Controlversuch wird gerade so ausgeführt wie beim Versuche selbst beschrieben werden wird. Wenn die Reinheit der Materialien erwiesen ist, und man von der zu untersuchenden Substanz sehr wenig in den Apparat gebracht hat, beobachtet man die Farbenveränderung in der Flamme. Flecken stellt man nicht dar, sondern die Wasserstoffverbindung wird durch die Einwirkung hoher Temperatur zersetzt. Der Theil der Röhre, welcher sich neben einer Verengung derselben befindet, wird mit einer Lampe zum Glühen erhitzt. Das an die glühende Stelle gelangende Arsen- oder Antimonwasserstoffgas wird zersetzt: Die Abscheidung des Metalles, das im Wasserstoffstrome flüchtig ist, erfolgt in dem verengten Theile der Röhre in Gestalt eines Spiegels (man stellt mehrere Spiegel dar, deshalb ist die Röhre an mehreren Stellen verengt). Die Metallspiegel sind verschieden: der Antimonspiegel ist silberweiss, der Arsenspiegel dunkler. Ausser in der Farbe sind die Spiegel auch in ihrer Flüchtigkeit verschieden: der Arsenspiegel lässt sich beim Erwärmen im Wasserstoffstrome leicht von einem Ort auf dem andern treiben, wobei noch die Eigenschaft des Arsens, vorher nicht erst zu schmelzen, characteristisch ist. Der Antimonspiegel verflüchtigt sich nicht; das Antimon schmilzt nur und die einzelnen Kügelchen können mit der Lupe gesehen werden. Dies ist indessen zur Unterscheidung von Arsen und Antimon nicht genügend, man muss genauer untersuchen: die chemische Untersuchung, der die Spiegel unterworfen werden, ist auf die ungleiche Flüchtigkeit der Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons im Schwefelwasserstoffstrome, und ausserdem hauptsächlich auf die Ueberführung des Schwefelantimons mit Chlorwasserstoff in Chlorantimon gegründet (Schwefelarsen verändert sich bei dieser Operation nicht. Nachdem man den Wasserstoffapparat durch einen Schwefelwasserstoffapparat ersetzt hat, erwärmt man die Spiegel und leitet über dieselben trocknes Schwefelwasserstoffgas; die

Spiegel verschwinden und die in Farbe und Flüchtigkeit verschiedenen Schwefelverbindungen werden erhalten. Dreifach-Schwefelarsen ist leicht flüchtig und gelb gefärbt. Dreifach-Schwefelantimon ist nicht flüchtig und orange (sogar schwarz). Während das flüchtige dreifach-Schwefelarsen sich weit von der erwärmten Stelle wieder absetzt, verändert das Schwefelantimon seinen Ort nicht, sodass die Verschiedenheit der Farbe sichtbar wird. Wenn man sich von der Flüchtigkeit der Schwefelverbindungen überzeugt hat, schreitet man zu der Hauptreaction. Nachdem man den Schwefelwasserstoffapparat entfernt hat, ersetzt man denselben durch einen Apparat zur Entwickelung von Chlorwasserstoff, welches man getrocknet über die erwärmten Schwefelverbindungen streichen lässt. Das Schwefelantimon geht in Chlorantimon, welches in dem Chlorwasserstoffe leicht flüchtig ist, über; wenn nöthig, fängt man dasselbe in einer Vorlage (mit Wasser und Weinsäure) auf. Das Schwefelarsen verändert sich nicht, der gelbe Anflug bleibt in der Röhre. — Ein anderer Weg zur chemischen Untersuchung ist auf die verschiedene Reaction des Arsen- und Antimonwasserstoffes auf eine Lösung von salpetersaurem Silber gegründet. Der Versuch erfordert eine vorherige Reinigung der Wasserstoffverbindungen. Man leitet sie durch eine Lösung von essigsaurem Blei, wodurch Chlorwasserstoff (wenn der Wasserstoff aus Zink und Salzsäure bereitet wurde) und Schwefelwasserstoff entfernt wird (derselbe wird bisweilen bei der Darstellung des Wasserstoffes aus Zink und Schwefelsäure erhalten). Nachdem die Gase so gereinigt worden sind, leitet man sie in eine Lösung von salpetersaurem Silber: Antimonwasserstoff scheidet schwarzes Antimonsilber aus; Arsenwasserstoff scheidet metallisches Silber aus, oxydirt sich und geht in arsenige Säure über:

$$3AgNO_3 + SbH_3 = SbAg_3 + 3HNO_3$$

$$6AgNO_3 + AsH_3 + 3H_2O = 6Ag + AsH_3O_3 + 6HNO_3$$

Nachdem man den Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser gewaschen hat, wird Antimon durch Lösen des Niederschlages beim Kochen mit Wasser und Weinsäure abgeschieden (in der Lösung wird auf dasselbe nach § 94 geprüft). Im Filtrate ist Arsen, welches sich als arsenigsaures Silber gelöst hat. Durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak wird gelbes arsenigsaures Silber ausgefällt. Man kann auch, nachdem man aus der Lösung das Silber mit Salzsäure ausgefällt hat, das Arsen mit Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen fällen. In beiden Fällen macht man Controlversuche auf Arsen (s. § 96).

4.

Vanadin, Molybdän, Wolfram, Selen, Tellur.

Die Schwefelverbindungen derselben werden aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und lösen sich in Schwefelammonium als Sulfosalze.

Vanadin,	Molybdän und	Wolfram
$V = 51$,	$Mo = 96$,	$W = 184$.

§ 103. Diese Metalle sind theilweise dem Phosphor analog (Vanadin), theilweise dem Schwefel (Molybdän, Wolfram), sie geben, ähnlich dem Arsen, fast ausschliesslich Verbindungen von Säuren: Vanadinsäure, VH_3O_4, Molybdänsäure, H_2MoO_4 und Wolframsäure, H_2WO_4. Die Säuren sind bei hoher Temperatur beständig, deshalb gehören diese Metalle mit zur 1. Untergruppe der V. Gruppe. Schwefelwasserstoff fällt Schwefel-

verbindungen, welche mit löslichen Schwefelverbindungen Sulfosalze bilden.

Vanadin findet sich ziemlich oft als Begleiter von Eisen- und Kupfererzen, in einigen Thonen und in seltenen Mineralien, z. B. Volbortit (Kupfersalz der Vanadinsäure), Vanadinit (vanadinsaures Blei). Es gibt mehrere Reihen von Oxydationsstufen: Oxydul, VO, Oxyd, V_2O_3, Superoxyd VO_2 und Vanadinsäure V_2O_5. Diesen entsprechend existirt eine Reihe von Chlorverbindungen Vanadinoxydul ist grau (es wurde früher für das Metall gehalten) und löst sich in Säuren unter Wasserstoffentwicklung; die blaue Lösung bildet ein starkes Reductionsmittel. Vanadinoxyd ist schwarz, löst sich in Salpetersäure und dabei findet Oxydation zu Vanadinsäure statt. Das Vanadinsäure-Anhydrid V_2O_5 (das Hydrat ist nicht bekannt) bildet leicht schmelzbare, durchsichtige röthliche Krystalle; in Wasser ist sie wenig löslich, wohl aber in concentrirten Säuren. Die Salze der Vanadinsäure sind denen der Phosphorsäure ähnlich, meistens sind sie Metasalze, z. B. $(NH_4)VO_3$, die natürlichen Salze sind dreibasisch (Orthosalze): $Pb_3(VO_4)_2$, $Cu_3(VO_4)_2$. Die Salze der Alkalimetalle sind löslich (das Ammoniumsalz aber sehr schwer). Vanadinoxychlorid $VOCl_3$ (eine bei 127° siedende Flüssigkeit), ist dem Phosphoroxychlorid ähnlich und wird durch Wasser in Vanadinsäure und Chlorwasserstoff zersetzt.

Reactionen der Vanadinsäure und ihrer Salze. 1. *Die Reactionen der Vanadinsäure in saurer Lösung* bestehen ausschliesslich in Reductionsreactionen, in dem Uebergange der gelben (oder braunen) Farbe der Lösung in die blaue (Reduction zu Oxydul). So wirken Zink, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff. Schwefelammonium s. weiter unten.

2. *Die Reactionen der vanadinsauren Salze* bestehen in der Erhaltung characteristischer vanadinsaurer Salze. Säuren erzeugen in vanadinsauren Salzen eine gelbe (röthliche) Färbung.

Vanadinoxysulfid, $V_2S_3O_2$. Schwefelammonium erzeugt in Vanadinsalzen eine schwarze Lösung eines Sulfosalzes, ohne einen Niederschlag zu bilden; aus dieser Lösung scheidet Salzsäure einen braunen Niederschlag von $V_2S_3O_2$ ab.

Ammoniumsalz. Chlorammonium gibt einen weissen Niederschlag von $(NH_4)VO_3$, welches in Chlorammonium unlöslich ist (es wird zur quantitativen Bestimmung angewendet).

Das Silber, Blei und Kupfersalz sind gelbliche Niederschläge, die in Salpetersäure löslich sind (das orthovanadinsaure Kupfer ist ein grüner Niederschlag — Unterschied vom Metasalz).

Gerbsäure gibt (besonders in sauren Lösungen) eine schwarze Färbung. Die Boraxperle ist in der inneren Flamme grün gefärbt.

Analyse des Vanadinbleierzes, $PbCl_2 + Pb_3(VO_4)_2$. Dieses seltene Mineral wird in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird mit Schwefelammonium und Ammoniak gelinde erwärmt. Das Blei wird abfiltrirt und aus dem Filtrate durch Säure Vanadinoxysulfid abgeschieden. Der getrocknete Niederschlag wird verbrannt, mit wenig Salpeter geschmolzen und das erhaltene vanadinsaure Kalium mit Chlorammonium gefällt. Beim Glühen des Ammoniumsalzes erhält man Vanadinsäure, welche gewogen wird. Derselbe Weg (oder vorheriges Schmelzen mit Salpeter) wird auch bei der Analyse der anderen Vanadinmineralien (der Eisen-, Kupfererze u. a.) eingeschlagen. In neuester Zeit wendet man nach Roscoe zur quantitativen Bestimmung der Vanadinsäure das basische Bleisalz an (Trocknung bei 100°).

Molybdän findet sich als Molybdänglanz, MoS_2, molybdänsaures

Blei, $PbMoO_4$, seltener als Molybdänocker. Molybdän gibt mehrere Oxydationsstufen. Die niederen Oxydationsstufen Mo_2O_3 und MoO_2 gehen beim Erhitzen an der Luft oder bei der Einwirkung von Salpetersäure in Molybdänsäure über. Alle werden durch Wasserstoff zu metallischem Molybdän, welches glänzend weiss ist, reducirt (dasselbe ist in Salpetersäure und in Königswasser löslich). Das Molybdän verbindet sich mit Chlor in verschiedenen Verhältnissen und gibt auch ein Oxychlorid; aus der Reihe der Fluorverbindungen sind viele Doppelverbindungen, wie z. B. $K_2MoO_2Fl_4 + H_2O$ u. a. bekannt.

Reactionen der Molybdänsäure und ihrer Salze. Das Molybdänsäureanhydrid MoO_3, bildet weisse Schuppen (ist sublimirbar: wenn es geglüht worden ist, ist es in Säuren unlöslich (nicht geglüht ist es etwas löslich). Das Hydrat derselben, welches durch Fällen der Salze mit Säuren erhalten wird, ist im Ueberschusse der Säure löslich (bei der Dialyse erhält man lösliche Molybdänsäure). Die Salze der Molybdänsäure haben verschiedenen Metallgehalt: die neutralen Salze, z. B. K_2MoO_4, der Alkalimetalle sind in Wasser löslich. Phosphormolybdänsäure s. § 65. Die Reactionen auf eine saure Lösung von Molybdänsäure bestehen hauptsächlich in Reductionsreactionen und sind durch Veränderung der Farbe der Lösung characterisirt. Zink (Kupfer), Zinnchlorür geben blaue Lösungen von sehr complicirten Oxyden des Molybdäns (z. B. Mo_2O_5 oder Mo_3O_8). Schwefelwasserstoff fällt nicht sogleich Säuren oder Salzlösungen; ein brauner Niederschlag von MoS_2 wird (in einer sauren Lösung) erst nach längerer Einwirkung gefällt; er löst sich in Schwefelammonium unter Bildung des Sulfosalzes $(NH_4)_2MoS_4$; Säuren scheiden daraus wieder MoS_3 ab. Beim Erhitzen der Verbindungen der Molybdänsäure mit einem Tropfen Schwefelsäure auf einem Platinblech färbt sich die Säure blau.

Analyse des Gelbbleierzes, $PbMoO_4$. Das zerkleinerte Mineral wird mit heisser Salpetersäure zersetzt. Die Lösung wird mit Ammoniak und Schwefelammonium erwärmt. Nachdem man das Schwefelblei abfiltrirt hat, fällt man aus der Lösung des Sulfosalzes mit verdünnter Salpetersäure Schwefelmolybdän. Man sammelt und trocknet es bei 100° auf einem gewogenen Filter. Ein Theil des Niederschlages wird durch Erhitzen in einer Kugelröhre im Wasserstoffstrome reducirt, die gewogene Menge des gebildeten MoS_2 berechnet man auf das ursprüngliche Gewicht des Niederschlages und aus der angeführten Formel die Menge des Molybdäns.

Molybdänglanz wird an der Luft geröstet, mit Ammoniak ausgezogen und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt (und bei 100° getrocknet); ein Theil davon wird im Wasserstoffstrome geglüht, das gebildete MoO_2 gewogen und auf den Gesammtniederschlag berechnet.

Wolfram. Wolfram findet sich in der Natur als wolframsaures Calcium, $CaWO_4$ (Scheelit) oder als $MnFe(WO_4)_2$ (Wolfram). Das Metall wird durch Reduction der Oxydverbindungen mit Wasserstoff (oder Kohle) erhalten. Beim Erhitzen an der Luft wird es zu Wolframsäure oxydirt. Säuren lösen es nicht auf. Mit Chlor verbindet es sich in verschiedenen Verhältnissen (WCl_6, WCl_5, $WOCl_4$); diese Verbindungen werden durch Wasser zersetzt. Das Wolfram gibt auch Fluordoppelverbindungen, wie z. B. $K_2WO_2Fl_4$.

Reactionen der Wolframsäure. Das Anhydrid, WO_3, ist gelb und in Säuren und Wasser unlöslich. Beim Schmelzen mit saurem schwefel-

saurem Kalium löst sich nach dem Behandeln mit Wasser (sofort löst es sich nicht) die Schmelze, die aus wolframsaurem Kalium und Wolframsäure besteht, etwas in Wasser (besonders bei Gegenwart von kohlensaurem Ammonium, (Unterschied von Kieselsäure). Mit kohlensaurem Kalium-Natrium gibt die Wolframsäure beim Schmelzen lösliche Salze. In Salzlösungen geben Säuren einen weissen, beim Kochen gelb werdenden Niederschlag von Wolframsäurehydrat, $WO(HO)_4$, welches in Säuren unlöslich ist (Unterschied von Mo), in Ammoniak aber sich löst. Die unlöslichen wolframsauren Salze: das Calcium-, Baryum-, Blei-, Silber-, Quecksilbersalz bilden weisse in Wasser unlösliche Niederschläge. Schwefelwasserstoff fällt (nur aus saurer Lösung) Schwefelwolfram, WS_3, welches braun ist und sich in Schwefelammonium unter Bildung eines Sulfosalzes $(NH_4)_2WS_4$ löst; Zinnchlorür, Zink (bei Gegenwart von Salzsäure) geben eine schöne blaue Färbung (Reduction zu W_2O_5). — *Metawolframsäure* oder lösliche Wolframsäure wird durch Einwirkung von wolframsaurem Natrium auf Wolframsäure oder einfach durch Einwirkung von Essigsäure oder Phosphorsäure auf Lösungen wolframsaurer Salze erhalten. Das gebildete metawolframsaure Salz (z. B. $Na_2W_4O_{15}$) ist vollkommen löslich. Die Metawolframsäure wird durch Alkalien in die gewöhnliche Wolframsäure übergeführt. Die Wolframsäure gibt ähnlich der Molybdänsäure mit Phosphorsäure complicirte Verbindungen. (Wir bemerken, dass die Phosphormolybdänsäure und die Phosphorwolframsäure schwer lösliche Salze mit den Alkalimetallen, mit Ammoniak und mit den organischen Ammoniaken geben).

Analyse des Wolframs. Das geschlämmte Mineral wird mit einem Gemisch von concentrirter Salzsäure (4 Thl.) und Salpetersäure (1 Thl.) erhitzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Beim Behandeln mit Wasser bleibt die Wolframsäure zurück. Man filtrirt dieselbe ab, wäscht sie mit Alkohol und löst sie in Ammoniak (wobei oft ein Rückstand von Niobsäure bleibt). Die ammoniakalische Lösung wird eingedampft, bei Luftzutritt geglüht und die gebildete Wolframsäure gewogen.

Selen, Se = 77, Tellur, Te = 125.

§ 104. Dieselben sind dem Schwefel analog und in den Verbindungen mit demselben isomorph. Selen und Tellur werden bei der V. Gruppe erwähnt, weil sie durch Schwefelwasserstoff als Schwefelverbindungen, die in Schwefelammonium löslich sind, gefällt werden.

Selen findet sich in der Natur in Selenmetallen (mit Blei, Kupfer, Quecksilber), in Verbindung mit Eisen bisweilen in den Kiesen. Es wird aus dem Schwefelsäureschlamm als rothes Pulver bei der Fabrikation von Schwefelsäure aus Kiesen erhalten. Selen ist stahlgrau, schmilzt bei 217° und löst sich in Schwefelkohlenstoff; beim Schmelzen und raschen Abkühlen gibt es ein braunes Pulver, welches in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist (s. Schwefel); bei der Abscheidung aus Verbindungen ist es roth (s. weiter unten). Es siedet bei ca. 700°, an der Luft geht es in selenige Säure über und verbreitet dann einen chracteristischen Geruch (nach faulem Rettig). Salpetersäure und Königswasser lösen es und führen es in selenige Säure über.

Reactionen der selenigen Säure und ihrer Salze. Selenigsäureanhydrid, SeO_2, verwandelt sich bei 200° in gelbe Dämpfe, die sich in der Kälte zu weissen Nadeln verdichten. Die selenige Säure bildet Salze, die denen der schwefligen Säure analog sind; nur die Alkalisalze

sind löslich. Das Blei und Quecksilbersalz sind in Salpetersäure schwierig löslich. Schwefelwasserstoff fällt (bei Gegenwart von freier Salzsäure) gelbes Schwefelselen von unbestimmter Zusammensetzung, welches in Schwefelammonium löslich ist. Chlorbaryum gibt einen weissen Niederschlag von $BaSeO_3$, der in Säuren löslich ist. Characteristisch für das Selen ist die Leichtigkeit, mit der es reducirt wird (Unterschied von Schwefel). Zinnchlorür, schweflige Säure (bei Gegenwart von Salzsäure) geben in der Kälte einen rothen, in der Wärme einen grauen Niederschlag von Selen.

Reactionen der Selensäure. Die Selensäure, SeH_2O_4, bildet eine dicke Flüssigkeit. Die Alkalisalze, z. B. K_2SeO_4, werden durch Schmelzen von Selen oder seleniger Säure mit Salpeter und kohlensaurem Kalium erhalten. Die Lösungen der selensauren Salze sind unbeständig; beim Erwärmen mit Salzsäure wird Chlor frei und selenige Säure gebildet. Selencyankalium, KCNSe, erhalten beim Schmelzen von Selen (oder dessen Derivaten) mit Cyankalium im Wasserstoffstrome, scheidet an der Luft kein Selen aus (s. Tellur). Die Selenverbindungen ertheilen der nichtleuchtenden Gasflamme eine blaue Färbung.

Analyse der Selenmetalle (s. II. Abtheilung, Schwefel). Dieselbe geschieht durch Behandeln in einer schwer schmelzbaren Glasröhre mit Chlor. Das flüchtige Chlorselen wird in einer Vorlage mit Wasser aufgefangen, bildet selenige Säure und die mit Chlor gesättigte Lösung führt sie in Selensäure über. Quantitativ wird es als Baryumsalz bestimmt (s. Bestimmung der Schwefelsäure, II. Abthlg., Schwefel). Die nichtflüchtigen Chlormetalle, z. B. $PbCl_2$, AgCl, bleiben in der Kugel der Röhre zurück. Bei Gegenwart von Schwefelverbindungen verfährt man ebenso. Man wägt schliesslich sowohl das schwefelsaure als auch das selensaure Baryum, reducirt alsdann einen Theil davon im Wasserstoffstrome, wodurch selenigsaures Baryum. das man mit Salzsäure auszieht, gebildet wird. Das zurückbleibende schwefelsaure Baryum wird gewogen und auf die gesammte Menge des Niederschlages berechnet. Eine genaue Methode zur Bestimmung des Se besteht in der Einwirkung auf Chlorwasserstoff. Das sich ausscheidende Chlor wird in eine Jodkaliumlösung geleitet und das ausgeschiedene Jod volumetrisch bestimmt, s. § 115.

Tellur findet sich im reinen Zustande als Tellurmetall, sehr selten als tellurige Säure. Tellur ist weiss, hat metallischen Glanz, schmilzt bei über 500° und ist flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit grünblauer Flamme und verbreitet einen weissen Rauch von telluriger Säure. Salpetersäure löst Tellur und bildet daraus tellurige Säure.

Reactionen der tellurigen Säure. Tellurigsäure-Anhydrid, TeO_2, ist weiss, schmilzt (bei Rothgluth) und ist bei sehr hoher Temperatur flüchtig. Es ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkalien und in Salzsäure. Durch Verdünnen dieser Lösung mit Wasser wird weisses Hydrat der tellurigen Säure gefällt, welches in Wasser und in Säuren etwas löslich ist. Alkalien und kohlensaure Salze geben einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag des Hydrates. Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung einen braunen in Schwefelammonium leicht löslichen Niederschlag (der wahrscheinlich nur ein Gemisch von Tellur und Schwefel ist). Schwefligsaures Natrium, Zinnchlorür und Zink scheiden schwarzes metallisches Tellur aus.

Reactionen der Tellursäure. Durch Schmelzen von Tellur oder dessen Verbindungen mit Salpeter und kohlensaurem Kalium wird tellursaures Kalium gebildet. Die Lösung desselben (und auch der anderen

Salze) scheidet beim Kochen mit Salzsäure Chlor aus, und tellurige Säure wird gebildet. Wenn man Tellur oder dessen Verbindungen mit Cyankalium im Wasserstoffstrome schmilzt, wird Tellurcyankalium gebildet, das in Wasser löslich ist; bei Luftzutritt wird aus dieser Lösung alles Tellur ausgefällt.

Die Analyse der Tellurverbindungen erfolgt nach der beim Selen angegebenen Methode. Beim Behandeln mit Chlor wird Chlortellur sublimirt (fest). Die erhaltene Lösung von telluriger Säure wird nach dem Behandeln mit Chlor mit schwefliger Säure gefällt; das abgesetzte Tellur wird auf ein gewogenes Filter gebracht, bei 100° getrocknet und gewogen.

Zweite Untergruppe der fünften Gruppe der Metalle.

Gold, Platin (Iridium).

Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung die Schwefelverbindungen des Goldes und Platins, AuS und PtS_2; dieselben sind in Schwefelammonium (und Schwefelalkalien) unter Bildung von Sulfosalzen löslich. Von den Metallen der I. Untergruppe werden sie hauptsächlich durch den Character der Reactionen unterschieden; ausserdem durch die Unlöslichkeit der Schwefelverbindungen in Salz- und Salpetersäure; beim Schmelzen mit Salpeter und Soda werden sie als Metalle abgeschieden.

Da einerseits die Fälle, wo diese Metalle bei der Analyse vorkommen, und anderseits das Characteristische ihrer Eigenschaften so einfach sind, lassen wir die Betrachtung ihrer allgemeinen Reactionen weg und erwähnen nur in kurzen Worten die Anwendung der Eigenschaften der Metalle und ihrer Verbindungen. Die Metalle selbst, das Gold und Platin, sind characteristisch wegen ihrer Feuerbeständigkeit und Unveränderlichkeit bei hoher Temperatur; diese Eigenschaften zusammen mit der leichten Abscheidung derselben aus ihren Verbindungen (s. weiter unten) machen ihre Analyse leicht. Ihre Trennung von den anderen Metallen (Gold und Platin kommen gewöhnlich in Legirungen vor) wird durch ihr Verhalten zu Säuren begünstigt; in Säuren (auch beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium) sind sie unlöslich, Königswasser löst sie auf und bildet die Chlorverbindungen $AuCl_3$ und $PtCl_4$. Die Reactionen ihrer Ausscheidung aus Verbindungen werden auch als qualitative Reactionen benutzt. Derartige Reactionen werden durch verschiedene Substanzen (z. B. Eisenvitriol, Oxalsäure, salpetrigsaures Kalium u. a.) hervorgebracht. Bemerkenswerth ist es, dass von den reducirenden Substanzen die schweflige Säure die Metalle nicht vollständig reducirt, sondern Doppelsalze (von Goldoxydul und Platinoxydul), wie z. B. $AuNa_3(SO_3)_2$, $PtNa_2(SO_3)_2$ bildet. Die Abschei-

dung des Goldes findet nur beim Erwärmen statt. Wie man sieht, sind alle Reactionen auf die Eigenschaften der Metalle selbst gegründet, Verbindungen derselben, die bei der Analyse angewendet werden, gibt es wenig. Die Chlorverbindungen $AuCl_3$ und $PtCl_4$ verbinden sich mit anderen Chlormetallen, indem sie Chloraurate, z. B. $(NH_4)AuCl_4$ und Chlorplatinate, z. B. $(NH_4)_2PtCl_6$, bilden.

Diese Verbindungen werden zur Trennung des Goldes und Platins angewendet; das Chlorplatinat des Ammoniums ist in Alkohol und Aether unlöslich, das Chloraurat des Ammoniums aber löslich (s. § 105). Wir bemerken, dass es ausser den angeführten Chlorverbindungen noch die Chlorverbindungen $AuCl$ und $PtCl_2$ gibt. Bekannt sind zwei Reihen von Sauerstoffverbindungen: die Oxydulverbindungen AuO und PtO und die Oxyde Au_2O_3 und PtO_2. Letztere besitzen fast keine basischen Eigenschaften, sie verbinden sich mit Basen, Goldoxyd bildet mit Aetzkali sog. goldsaures Kalium, $KAuO_2$; dasselbe gilt vom Platin (Aetzkali gibt beim Schmelzen mit Platin eine ähnliche Verbindung, deshalb darf man bei der Analyse nicht Aetzkali in Platingefässen schmelzen).

Nachdem wir uns mit den Eigenschaften des Goldes und Platins, die wir hauptsächlich beim Studium derselben berücksichtigen müssen, bekannt gemacht haben, gehen wir direct zu den speciellen Reactionen über.

Specielle Reactionen.

Gold, Au = 196.

§ 105. Gold ist ein gelbes, stark glänzendes, weiches, dehnbares Metall, welches sich beim Glühen an der Luft nicht verändert und bei sehr hoher Temperatur (ca. 1035°) schmilzt. Seine Fähigkeit, sich zu verbinden, ist gering, alle Verbindungen werden durch Glühen unter Ausscheidung von Gold zersetzt (Methode zur quantitativen Bestimmung). In Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, auch beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium ist Gold nicht löslich (Trennung von den anderen Metallen). Chlor, sowie eine Flüssigkeit, welche Chlor enthält oder entwickelt, löst es auf. Gewöhnlich löst man es in Königswasser — die Lösung enthält Goldchlorid, $AuCl_3$; bei gelindem Glühen zersetzt es sich in Chlor und Goldchlorür, $AuCl$. Goldchlorid gibt viele Doppelsalze mit anderen Metallen, die fast alle löslich sind, z. B. Ammoniumchloraurat $(NH_4)AuCl_4$ (s. Trennung von Platin), auch viele Doppelsalze und andere Halogenverbindungen des Goldes (Brom-, Jod-, Cyanverbindungen).

Reactionen der Goldoxydsalze. Der Repräsentant der Goldverbindungen ist das Goldchlorid. Die Reactionen auf diese Oxydationsstufe bestehen ausschliesslich in der Abscheidung von Gold, oder in der Reduction zu Goldoxydulverbindungen.

Goldoxyd. Aetzkali fällt nur aus concentrirten Lösungen einen dunkelbraunen Niederschlag des Oxydhydrates, $Au(HO)_3$, der im Ueberschuss unter Bildung von $KAuO_3$ (goldsaurem Kalium) leicht löslich ist. Zur Fällung von Goldoxyd ist es am besten Magnesia zu nehmen. Das Hydrat ist mit Ausschluss der Salzsäure in verdünnten Säuren unlöslich; concentrirte Säuren (Salpetersäure, Schwefelsäure) lösen es, aber beim Zufügen von Wasser wird es wieder ausgefällt. Beim Erhitzen (auf ca. 245°) wird es in Sauerstoff und Goldoxydul AuO gespalten.

Reductionsreactionen. 1. *Eisenvitriol* fällt in der Kälte ein braunes Pulver von Gold; das Eisenoxydulsalz geht in Oxydsalz über

$$2AuCl_3 + 6FeSO_4 = 2Au + 2Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6$$

2. *Oxalsäure* wirkt besonders characteristisch ein. Wenn man Goldchlorid (das frei von Salpetersäure sein muss) mit einer Lösung von Oxalsäure erwärmt, wird Gold entweder in gelben Blättchen, oder als an den Wänden haftender Goldspiegel abgeschieden. Die Oxalsäure wird dabei zu Kohlensäure oxydirt

$$2AuCl_3 + 3C_2H_2O_4 = 2Au + 6CO_2 + 6HCl$$

Gold wird ausserdem aus Lösungen durch salpetrigsaures Kalium, schweflige Säure (beim Erwärmen), ameisensaure Salze, Gerbsäure und viele andere abgeschieden.

3. *Zinnchlorür.* Wenn man ein Gemisch von Zinnchlorür und -Chlorid zu einer verdünnten Lösung von Goldchlorid zufügt, erhält man einen braunen oder purpurfarbenen Niederschlag (Cassius' Purpur), der in Salzsäure unlöslich ist.

Der Cassius'sche Purpur wird entweder als $Au_2Sn(SnO_3)_2 + H_2O$ oder aber als ein Hydrat der Zinnsäure, in welchem mechanisch Gold vertheilt ist, betrachtet.

Schwefelgold. Schwefelwasserstoff fällt nur in der Kälte einen schwarzen Niederschlag von AuS. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf kochende Lösungen findet vollständige Reduction zu Gold statt:

$$8AuCl_3 + 3H_2S + 12H_2O = 8Au + 3H_2SO_4 + 24HCl$$

Schwefelgold ist in Säuren unlöslich, in Schwefelammonium aber unter Bildung eines Sulfosalzes löslich.

Platin, Pt = 194,4.

§ 106. Platin ist grau, glänzend, weich und dehnbar. Beim Glühen an der Luft wird es nicht verändert. Es schmilzt bei der Hitze des Knallgasgebläses (bei 1775°). Aehnlich dem Gold ist es in Säuren und auch beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium unlöslich. In Königswasser, im allgemeinen bei der Einwirkung von Chlor, gibt es Platinchlorid, $PtCl_4$, welches viele Doppelsalze — Chlorplatinate — bildet; bei schwachem Erwärmen von Platinchlorid wird es in Chlor und Platinchlorür, $PtCl_2$, gespalten.

Beim Glühen des Salzes wird Platin erhalten (quantitative Bestimmung).

Reactionen der Platinoxydsalze. Wir betrachten die Reactionen des Platinchlorids. Im Allgemeinen sind die Reactionen denen des Goldes ähnlich, aber die Reductionsreactionen gehen langsamer.

Platinoxyd, PtO_2, das Hydrat desselben ist $Pt(HO)_4$. Aetzkali und kohlensaure Salze geben in Platinchloridlösungen keinen Niederschlag. Beim Eindampfen derartiger Lösungen erhält man Platinoxyd und Alkali (oder Kalk, Magnesia u. s. w.) in Verbindung. Wenn man diese Verbindungen mit verdünnter Essigsäure behandelt, erhält man einen braunen Niederschlag von Platinoxyd.

Reductionsreactionen. Eisenvitriol fällt erst nach längerem Kochen Platin aus einer Platinchloridlösung. Zinnchlorür gibt keinen Niederschlag, sondern eine braune Flüssigkeit (Reduction von Platinchlorid zu Platinchlorür). Salpetrigsaures Kalium gibt auch keinen Niederschlag; nach längerem Stehen wird ein gelber Niederschlag des Doppelsalzes $K_2Pt(NO_2)_4$ gebildet.

Die Chlorplatinate sind die am meisten characteristischen Verbindungen des Platins. Von ihnen sind wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser die Chlorplatinate des Ammoniums und Kaliums $(NH_4)_2PtCl_6$ und K_2PtCl_6 die wichtigsten. Sie werden durch Einwirkung einer Lösung von Chlorammonium oder Chlorkalium auf eine Platinchloridlösung gebildet. Es sind gelbe, krystallinische, schwer in Wasser und gar nicht in Alkohol und Aether lösliche Niederschläge. Die Bedingungen ihrer Bildung und die Art ihrer Anwendung bei der Analyse s. § 9. Verdünnte Lösungen werden mit Platinchlorid zur Trockne verdampft und mit Alkohol und Aether ausgezogen.

Schwefelplatin, PtS_2. Schwefelwasserstoff fällt sehr langsam und nach längerem Stehen einer mit demselben gesättigten Lösung schwarzes Schwefelplatin. Beim Erwärmen wird der Niederschlag sofort gebildet. In Säuren ist er unlöslich (Königswasser löst ihn). Reines PtS_2 ist in Schwefelammonium nicht löslich, bei Anwesenheit der Schwefelverbindungen der Metalle der IV. und V. Gruppe ist es aber theilweise löslich. Bei dem systematischen Gange der Analyse muss auf Platin bei der V. Gruppe und auch bei der IV. Gruppe geprüft werden. Bei der Analyse der letzteren wird Schwefelplatin sich beim Schwefelquecksilber befinden (warm gefälltes Schwefelplatin ist unlöslich in Salpetersäure). In diesem Falle werden die Schwefelverbindungen getrocknet und in einer an einem Ende offenen Glasröhre erhitzt: Schwefelquecksilber wird hierbei sublimirt. Schwefelplatin gibt beim Glühen an der Luft Platin.

Systematischer Gang der qualitativen Analyse.

§ 107. a. *Metalle der 2. Untergruppe der V. Gruppe.* (Gold und Platin.) Die Lösung wird mit Chlorammonium zur Trockne verdampft (auf dem Wasserbade). Der trockene Rückstand wird mit Alkohol, welcher das Chloraurat löst, ausgezogen. Gold wird in dieser Lösung nach der Entfernung des Alkohols (durch Eindampfen auf dem Wasserbade) durch Fällen mit Eisenvitriol nach § 105 nachgewiesen. Platin bleibt beim Ausziehen mit Alkohol als in Alkohol unlösliches Chlorplatinat (mit dem überschüssigem Chlorammonium) zurück; nachdem man dasselbe getrocknet hat, erhält man beim Glühen metallisches Platin.

b. *Gold, Platin und die Metalle der anderen Gruppen.* In der Praxis kommt die Analyse dieser Metalle nur bei Legirungen vor. Die Analyse der Legirungen, welche durch Behandeln mit Säuren oder Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium erfolgt und wobei Gold und Platin unlöslich zurückbleiben, wird bei der quantitativen Analyse besprochen. Dieser Weg wird in der Mehrzahl der Fälle eingeschlagen. — Wo diese beiden Metalle im allgemeinen Gang der Analyse vorkommen, wird der Gang derselben dadurch nicht verändert. Wie in § 98 angegeben, fällt man, nachdem man die Lösung mit Salzsäure angesäuert hat, mit Schwefelwasserstoff (vergl. die Fällung des Schwefelgoldes und Schwefelplatins), nachdem man mit Schwefelammonium die IV. Gruppe abgetrennt hat, fällt man mit Salzsäure die Schwefelverbindungen der Metalle der V. Gruppe. Alle diese Operationen sind in § 98 beschrieben. Durch Oxydation mit Soda und Salpeter werden Gold und Platin reducirt und finden sich in der Schmelze im metallischen Zustande. Bei allen Operationen mit den Legirungen werden sie nicht verändert, man löst sie in Königswasser und untersucht nach dem zu Anfang des Paragraphen Angegebenen (s. vollständiger Gang der Analyse, § 109).

Quantitative Bestimmungen und Trennungen.

§ 108. I. **Bestimmungen.** *Bestimmung des Goldes.* Gold wird ausschliesslich als solches bestimmt.

1. *Durch Glühen* (Analyse der Verbindungen, welche keine feuerbeständigen Bestandtheile enthalten). Das Glühen geschieht in einem geschlossenen Porzellantiegel, indem man anfangs sehr gelinde, gegen das Ende aber sehr stark erhitzt. Dies ist die genaueste Methode.

2. *Durch Fällung aus einer Lösung* (bei Trennungen, und wo die vorhergehende Methode nicht angewendet werden kann) mit Eisenvitriol oder Oxalsäure. In beiden Fällen darf keine Salpetersäure zugegen sein. Bei Gegenwart derselben wird die Goldlösung auf dem Wasser-

bade eingedampft und nach und nach Salzsäure bis zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure zugefügt. Nachdem man zu der in einer Porzellanschale befindlichen Lösung Eisenvitriol zugefügt hat, erwärmt man vorsichtig ein oder zwei Stunden lang. Der Niederschlag von Gold wird gewaschen, getrocknet und geglüht. Bei der Fällung mit Oxalsäure (oder oxalsaurem Ammonium) fügt man zu der Lösung etwas Salzsäure und lässt das Gefäss bedeckt zwei Tage lang stehen. Das Gold wird in Gestalt von Blättchen ausgeschieden, die nach dem Waschen getrocknet und geglüht werden.

3. *Durch Fällen als Schwefelgold* (ausschliesslich bei Trennungen). Man leitet in die sehr verdünnte und kalte Lösung Schwefelwasserstoff ein, der Niederschlag von Schwefelgold wird schnell filtrirt, gewaschen, getrocknet und in einem Porzellantiegel geglüht. Das metallische Gold wird gewogen.

Bestimmung des Platins. Platin wird, ähnlich dem Golde, fast ausschliesslich als metallisches Platin gewogen. Bei der Analyse wird es durch Glühen der Platinverbindungen, oder durch vorhergehende Fällung von Chlorplatinaten oder von Schwefelplatin erhalten.

1. *Bestimmung als Ammonium-, oder Kalium- Chlorplatinat* (s. § 17). Zu der concentrirten Lösung fügt man Ammoniak, bis die Säure (wenn solche vorhanden) fast gesättigt ist. Dann fügt man Chlorammonium und Alkohol hinzu. Das mit einer Glasplatte bedeckte Glas lässt man 24 Stunden stehen; hierauf filtrirt man das Chlorplatinat ab, wäscht es mit Alkohol und glüht es. Die Operation des Glühens ist sehr wichtig: der Niederschlag wird in das Filter eingewickelt und in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht. Der geschlossene Tiegel wird sehr vorsichtig bis zur vollständigen Entfernung des Chlorammoniums geglüht, hierauf nimmt man den Deckel des Tiegels ab und glüht stark. Wenn man viel Chlorplatinat hat, ist es besser das Glühen im Wasserstoffstrome oder unter Zusatz von Oxalsäure zu bewerkstelligen. Die Bestimmung als Kalium-Chlorplatinat geschieht unter den gleichen Bedingungen wie die als Ammonium-Chlorplatinat. Man fällt mit Chlorkalium aus. Bei genauen Bestimmungen scheidet man auch hier das Platin ab: nachdem man den Niederschlag (der auf einem gewogenen Filter bei 100° getrocknet wurde) gewogen, bringt man einen Theil desselben in eine gewogene Kugelröhre und behandelt unter Erwärmen mit trockenem Wasserstoff. Wenn kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, lässt man den Apparat im Wasserstoffstrome erkalten. Das gebildete Chlorkalium wird durch Auslaugen mit Wasser von dem Platin getrennt. Das zurückbleibende Platin wird in derselben Röhre getrocknet und gewogen.

2. *Durch Glühen.* Bei der Bestimmung des Platins durch Glühen befolgt man die bei der Bestimmung des Goldes angegebenen Regeln. Zur Reduction des Platins aus Lösungen nimmt man gewöhnlich Eisenvitriol und fällt bei Gegenwart von Aetzkali und unter Kochen (das Eisenoxyd wird mit Salzsäure ausgezogen).

3. *Als Schwefelplatin.* Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung wird fast bis zum Kochen erhitzt, der Niederschlag filtrirt und geglüht.

II. **Trennungen.** *Gold von Platin.* Man trennt das Platin als Chlorplatinat. Die Lösung wird wie beim Platin angegeben, mit Chlorammonium oder Chlorkalium behandelt. Der Niederschlag des Chlorplatinates wird mit Alkohol und Aether gewaschen. In der Lösung befindet sich das Ammonium-Chloraurat. Die Einzelheiten der Operation werden, wie bei der Bestimmung des Platins angegeben, ausgeführt.

Gold und Platin von den Metallen der anderen Gruppen. 1. *Durch Einwirkung von Säuren* (Analyse von Legirungen). Die Legirung wird mit Salpetersäure gekocht. Wenn in der Legirung weniger als 80% Silber oder Blei zugegen sind, ist die Methode nicht anwendbar. In diesem Falle wird die Legirung mit 3 Theilen Blei geschmolzen und dann erst mit Salpetersäure behandelt. Schwefelsäure (2 Thl. concentrirte Schwefelsäure, 1 Thl. Wasser) wird auch zur Trennung benutzt. Man erwärmt die Legirung mit der Säure in einer Platinschale. Beim Behandeln mit Wasser bleibt Gold im Rückstande, die schwefelsauren Salze der anderen Metalle gehen in Lösung. Bei der Trennung von Platin und Gold behandelt man am besten mit schmelzendem saurem schwefelsaurem Kalium. Bei Gegenwart von Platin kann man Salpetersäure nicht zur Trennung anwenden (es kann dabei Lösung von Platin stattfinden).

2. *Durch Reduction der Metalle.* Die Trennung des Goldes und Platins durch Ausscheidung derselben aus Verbindungen mit Eisenvitriol oder Oxalsäure oder die Ausscheidung des Platins als Chlorplatinat geschieht unter den bei ihren Bestimmungen angegebenen Bedingungen. Bei Gegenwart von Silber und Blei sind die Methoden nicht anzuwenden. Im Anschluss hieran bemerken wir, dass zur Analyse einiger Golderze (in Verbindung mit Tellur, Antimon u. a.) das Behandeln mit Chlor angewendet wird. Goldchlorür und Platinchlorür sind nicht flüchtig.

Anhang.

1.

Analyse der natürlichen Gold- und Platinverbindungen. Gold findet sich fast ausschliesslich gediegen, in der Mehrzahl der Fälle enthält es Silber (6—16%). Sehr selten kommt das Gold zusammen mit Tellur vor; wir fügen indessen hinzu, dass ein grosser Theil der Silber-, Kupfer-, Bleierze sehr geringe Mengen von Gold enthalten. Die Analyse wird nach dem im vorigen Paragraphen Gesagten bewerkstelligt. Das Vorkommen des Platins und die Analyse der Erze desselben ist in § 87 angegeben.

2.

Iridium, Ir = 192,7.

Iridium ist ein Begleiter des Platins. Nach der für die 1. Untergruppe der V. Gruppe getroffenen Bestimmung sollte dasselbe dort erwähnt werden, wir ziehen es aber vor, dasselbe mit den Metallen dieser Gruppe zusammen zu stellen, da es dem Platin am ähnlichsten ist. Wir beziehen uns auf das in § 87 von dem Character der Platinmetalle und deren Verbindungen, sowie auf das von ihren Vorkommen (in den Platinerzen und Osmium-Iridium) Gesagte). Iridium ist in Säuren und auch in Königswasser unlöslich (das aus einer Lösung mit Ameisensäure reducirte ist löslich); beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium ist es zwar nicht löslich, aber es wird oxydirt; beim Schmelzen mit Aetznatron (bei Luftzutritt und mit Salpeter) gibt es besondere, theil-

weise lösliche Verbindungen mit dem Alkali. Chlor ist das beste Reagens zur Ueberführung des Iridiums in Lösung; es bildet $IrCl_3$, eine Verbindung, die mit Chlormetallen Doppelverbindungen, z. B. K_3IrCl_6 (unlöslich) bildet. Wenn man Iridium in einem Chlorstrome bei Gegenwart von Chlorkalium (oder einem anderen Chlormetall) erhitzt, wird eine andere Reihe von Doppelsalzen, z. B. K_2IrCl_6 (das schwer löslich ist und zur Trennung des Iridiums benutzt wird) gebildet; diese Reihe von Iridiumverbindungen ist unbeständig und geht leicht in die vorhergehende über.

Reactionen der Iridiumsalze (höhere Verbindungen). Aetzalkalien geben beim Kochen einen dunkelblauen Niederschlag von $Ir(HO)_4$, der in Säuren, ausgenommen Salzsäure, unlöslich ist. Die Bildung der schwer löslichen Doppelsalze K_2IrCl_6 und $(NH_4)_2IrCl_6$ als dunkelrothe Niederschläge, durch Hinzufügen von Chlorkalium und Ammonium, ist characteristisch. Salpetrigsaures Kalium gibt beim Erwärmen (anfangs eine gelbe Färbung) einen gelben Niederschlag, der in Wasser und in Säuren unlöslich ist. Schwefelwasserstoff reducirt zuerst, und fällt schliesslich einen schwarzen Niederschlag von Ir_2S_3. Iridium wird leicht aus seinen Verbindungen reducirt: schweflige Säure (schwefligsaure Salze), Ameisensäure beim Erwärmen, auch Zink in saurer Lösung, reduciren dasselbe vollkommen. Zinnchlorür, Eisenvitriol, Oxalsäure führen es nur in niedrigere Oxydationsstufen über. Die Trennung des Iridiums und die Analyse von Osmium-Iridium, s. § 87.

Vollständiger systematischer Gang der Analyse bei der Aufsuchung der Metalle.

§ 109. Nachdem alle Metalle studirt und der systematische Gang der Analyse ausgearbeitet worden ist, erscheint es nicht überflüssig, in diesem Paragraphen die Operationen der ganzen Analyse zur Aufsuchung der Metalle zusammenzustellen. Ich hoffe, dass der Studirende schon hinreichend mit den Arbeiten bekannt ist, um die Rathschläge, welche ich vorher bezüglich der praktischen Seite der Arbeit geben will, selbst zu prüfen, und setze voraus, dass er bei verständiger Bearbeitung des Ganges der Analyse sich die andere Seite zu eigen gemacht hat. Die Schnelligkeit bei der Ausführung einer Analyse hängt ab 1. von der Reinlichkeit der Arbeit und 2. von der verständigen Benutzung der Zeit. Die Reinlichkeit der Arbeit ist ein Begriff, der mit wenigen Worten schwer zu erklären ist, wenn sich der Studirende denselben durch die Erfahrung, die er sicherlich gemacht hat, nicht selbst erklärt. Man kann sich in dieser Beziehung durch Hindeuten auf einzelne specielle Fälle helfen. Die Reactionen, die bei der Analyse vorkommen, müssen nothwendigerweise unter den angegebenen Bedingungen angewendet werden; bei wohlbewusster vorheriger Kenntniss (durch Erlernen der allgemeinen und speciellen Reactionen) entgeht sogar eine für den Augenblick unbedeutende Bedingung dem Auge nicht. Die Fäl-

lungen bei den Trennungen der Gruppen und der einzelnen Metalle müssen vollständig sein, wovon man sich jedes Mal durch einen Controlversuch überzeugen muss. Auf das Auswaschen der Niederschläge muss besondere Aufmerksamkeit gerichtet werden, wobei wiederum nur ein Controlversuch entscheiden kann, dass dasselbe beendet ist. Die angegebenen Manipulationen zur Reinlichkeit bei der Arbeit, welche letztere, meiner Ansicht nach, hauptsächlich auf die Schnelligkeit der Arbeit von Einfluss ist, erscheinen für den Augenblick, aber nur für den Augenblick, complicirt und mühsam. Nur auf diesem Wege kann man eine glatte Reaction erhalten. Bei schlechter Arbeit entsteht Confusion (und es ist nicht zu verwundern — die Niederschläge sind nicht ausgewaschen, die Lösungen nicht vollständig ausgefällt u. s. w.). Die Reactionen gehen nicht vor sich, die Analyse muss wieder von Neuem angefangen werden, Zeitverlust findet allemal bei Wiederholung von Arbeit statt, während bei reinlicher Arbeit derselbe vollständig vermieden wird. — Das verständige Benutzen der Zeit besteht darin, dass der Studirende während der Zeit, wo er z. B. ausfällt oder auswäscht, andere Arbeiten besorgt und nicht ruhig zusieht; mit anderen Worten, der Studirende muss sich gewöhnen, gleichzeitig zwei Arbeiten (wir fügen hinzu reinlich) vorzunehmen, z. B. das Ausfällen einer Lösung und gleichzeitig die vorläufige Untersuchung eines bereits erhaltenen Niederschlages u. s. w. Da es selten vorkommt, dass bei einer Analyse alle Metalle aller Gruppen vertreten sind, ist es bequem, vor jeder Trennungsreaction einen vorläufigen Versuch (s. § 98) zu machen, um nicht unnöthige Operationen auszuführen. Schliesslich weise ich auch auf den Nutzen des Aufschreibens (genügend ausführlich) der bei der Analyse gemachten Operationen hin.

Indem wir zu der Zusammenstellung des Ganges der Analyse übergehen, erinnere ich daran, dass die Bedingungen, auf die Bezug genommen wird, streng eingehalten werden müssen.

1. Ansäuerung oder Fällung mit Salzsäure. Die Bedingungen und Fälle der Ansäuerung s. § 98a; die Fällung 98b. Die Untersuchung des gut ausgewaschenen Niederschlages geschieht nach §§ 83 und 73. Die Lösung wird nach No. 2 untersucht.

a. Einwirkung von kochendem Wasser — Prüfung auf Pb.

b. Einwirkung von Ammoniak — Aufsuchung von Hg-Oxydul.

c. Einwirkung von Salpetersäure auf ammoniakalische Lösung — Prüfung auf Ag. Controlversuche auf diese Metalle.

2. Trennung der IV. und V. Gruppe von der I., II., III. Gruppe. Verdünnung mit Wasser s. §§ 98 und 83; Fällung mit Schwefelwasserstoff nach § 98 und § 83 (Augenmerk auf arsenige Säure richten, § 97). Der Niederschlag enthält die Metalle der IV.

und V. Gruppe, in Lösung sind die Metalle der III., II., I. Gruppe. Wir gehen zur Untersuchung des Niederschlages über, die Untersuchung der Lösung geschieht nach No. 6.

3. Trennung der Metalle der IV. und V. Gruppe. Filtriren und Behandeln des gut ausgewaschenen Niederschlages mit mehrfach-Schwefelammonium nach § 98. Filtriren und Waschen des Niederschlages mit Wasser und Schwefelammonium. Im Niederschlage sind die Metalle der IV. Gruppe, die Untersuchung derselben s. No. 5; in der Lösung sind die Metalle der V. Gruppe.

4. Aufsuchung der Metalle der V. Gruppe. Die Lösung der Sulfosalze wird mit Salzsäure nach § 98 gefällt, und die Schwefelmetalle ausgewaschen. Behandlung mit kochender Salzsäure nach § 98.

a. Im Niederschlage ist As (Au, Pt); Aufsuchung des As nach § 98, Controlversuche nach § 96 (Aufsuchung von Au und Pt § 108).

b. In der Lösung sind Sn und Sb enthalten; Aufsuchung des Sb durch die Reaction mit Zink auf dem Platinblech nach § 94; Fällung der Lösung mit Zink § 98.

c. Lösen der ausgefällten Metalle in kochender Salzsäure, Trennung von Sn und Sb; Reaction mit $HgCl_2$ u. a. zur Entdeckung des Sn nach § 98 und § 92. Controlversuche auf Sb nach § 94.

5. Aufsuchung der Metalle der IV. Gruppe.

a. Der Niederschlag (s. No. 3) der Schwefelmetalle wird mit Salpetersäure gekocht — Aufsuchung des Hg nach § 83 (s. auch § 72, die Controlversuche auf Hg § 76; mögliche Anwesenheit von Platin s. § 106).

b. Die Lösung wird mit Schwefelsäure gefällt — Entdeckung von Pb § 81.

c. Das Filtrat vom schwefelsaurem Blei wird mit Ammoniak gefällt — Entdeckung von Bi § 83 — Controlversuche § 82.

d. Die ammoniakalische Lösung (bei Gegenwart von Kupferblau) wird mit Cyankalium versetzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt, § 74 — Entdeckung von Cd.

e. Aufsuchung von Kupfer in der verbliebenen Lösung nach § 74 und § 78.

Der in c, d, e angegebene Weg kann durch folgenden ersetzt werden:

c′. Das Filtrat von schwefelsaurem Blei wird in der Siedehitze mit unterschwefligsaurem Natrium behandelt — Aufsuchung und Trennung von Cu und Bi nach § 73; Controlversuche nach §§ 78 und 82.

d′. Das Filtrat von Schwefelkupfer und Schwefelwismuth wird mit Schwefelwasserstoff behandelt — Aufsuchung des Cd — Controlversuche nach § 80.

6. Trennung der Metalle der III. Gruppe von der II. und I. Gruppe. Im Filtrate von No. 2 (wegen der etwa vorhandenen Salze der Säuren reagirt man, nachdem man den Schwefelwasserstoff durch Kochen ausgetrieben hat, mit Ammoniak nach § 65, s. auch § 83 b) bewirkt man die Fällung mit Schwefelammonium genau unter den in § 61 b und § 50 angegebenen Bedingungen. Im Niederschlage sind die Metalle der III. Gruppe (und phosphorsaure u. a. Salze); in der Lösung sind die Metalle der II. und I. Gruppe, ihre Untersuchung s. No. 10.

7. Untersuchung der Metalle der 3. Untergruppe der III. Gruppe.

a. Behandeln des ausgewaschenen Niederschlages mit verdünnter Salzsäure nach § 61; im Niederschlage NiS und CoS, in Lösung 1. und 2. Untergruppe der III. Gruppe.

b. Lösen des Niederschlages in Königswasser (Vorprüfung mit der Borax- und Phosphorsalzperlenfärbung).

c. Trennung des Ni und Co durch Anwendung der Doppelsalze mit Cyankalium und salpetrigsaurem Kalium nach § 61 a.

8. Metalle der 1. Untergruppe der 3. Gruppe. Die Lösung wird oxydirt (s. § 50) und gefällt:

a. Mit kohlensaurem Baryum nach § 50 b und § 36 (wenn Chrom zugegen ist — Vorprüfung s. § 43, ausserdem probiren mit Schwefelsäure, ob kein Baryum zugegen ist, s. No. 9 und No. 8*) oder mit essigsaurem Natrium nach § 50 b (bei Abwesenheit von Chrom). Im Niederschlage ist Al, Cr, Fe (und die Salze der Säuren s. weiter unten) in der Lösung Mn und Zn (auch die Metalle der II. Gruppe, wenn phosphorsaure u. a. Salze zugegen waren).

b. Aufsuchung der Metalle der 1. Untergruppe nach § 43. Nach dem Lösen des Niederschlages in Salzsäure (und wenn nöthig nach Entfernung des Baryums) fällt man mit Ammoniak die Oxyde. Entfernung des Chroms durch Kochen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium, oder, wenn möglich, mit Brom bei Gegenwart von essigsaurem Natrium, § 43.

c. Fällung mit Ammoniak im ersteren Falle, oder im zweiten direkt — Aufsuchung und Trennung von Al und Fe mit Aetzkali § 36 b (Controlversuche § 38 und § 32).

d. In der Lösung ist das chromsaure Salz — Aufsuchung des Chroms nach § 40.

8. Phosphorsaure u. a. Salze.* Kennzeichen ihrer Gegenwart § 65 — Gang der Analyse nach § 66.

9. Metalle der 2. Untergruppe der III. Gruppe. Die Lösung von No. 8 wird (nach der Entfernung des Baryums, wenn kohlensaures Baryum benutzt wurde) nach § 50 untersucht.

a. Fällung mit Schwefelammonium, Trennung des Zn von Mn durch Einwirkung von Essigsäure auf die Schwefelverbindungen nach § 50. Entdeckung des Zn § 49 — Entdeckung des Mn nach § 50 und § 48.

b. Nachweis der Abwesenheit der Metalle der II. Gruppe (Kennzeichen der Salze der Phosphorsäure u. a.).

10. Trennung der II. Gruppe (ausser Magnesium). Aus der Lösung von No. 6 entfernt man das Schwefelammonium durch Kochen (§ 43 b) und fällt nach § 31 mit kohlensaurem Ammonium unter Beobachtung der angegebenen Bedingungen. Im Niederschlage befinden sich die kohlensauren Salze von Ba, Sr, Ca; in Lösung sind Magnesium und die Alkalimetalle. Untersuchung der Lösung s. No. 12 und No. 13.

11. Prüfung auf die Metalle der II. Gruppe nach § 27. Der Niederschlag der kohlensauren Salze wird in Salzsäure gelöst.

a. Nachdem man sich von der Gegenwart des Baryums (durch einen Vorversuch nach § 27) überzeugt hat, kocht man mit schwefelsaurem und kohlensaurem Kalium nach § 22.

b. Bei der Behandlung des gut ausgewaschenen Niederschlages mit Salzsäure bleibt im Niederschlage Ba und wird nach § 22 und § 24 aufgesucht.

c. Die Lösung in Salzsäure wird mit schwefelsaurem Ammonium unter Erwärmen behandelt; im Niederschlage prüft man auf Sr nach § 22 und 25.

d. Die Lösung in schwefelsaurem Ammonium wird mit oxalsaurem Ammonium gefällt — im Niederschlage Aufsuchung des Ca nach § 26.

12. Entdeckung des Magnesiums. Ein Theil der Lösung von No. 10 wird mit phosphorsaurem Natrium nach § 31 auf Magnesium geprüft, s. § 30.

13. Trennung des Magnesiums und der Metalle der I. Gruppe. Wenn man Magnesium aufgefunden hat, dampft man einen Theil der Lösung ein und glüht bis zur Entfernung der Ammoniumsalze. Die wässrige Lösung des Rückstandes wird mit Aetzkali nach § 31 behandelt, im Niederschlage ist Mg; in der Lösung sind die Metalle der I. Gruppe. Der Niederschlag kann zu Controlversuchen auf Magnesium dienen (nachdem man vorher den Kalk entfernt hat), s. No. 14.

14. Aufsuchung der Metalle der I. Gruppe. Nachdem man aus der Lösung das Calcium mit oxalsaurem Ammonium entfernt und die Ammoniumsalze durch Glühen vertrieben hat (s. § 31), löst man den Rückstand in Wasser und macht nach § 16 in getrennten Portionen folgende Versuche:

a. Fällung mit Weinsäure — Entdeckung von K, § 8.

b. Fällung mit pyroantimonsaurem Kalium — Entdeckung von Na, § 14.

Zur Controle der Versuche Flammenfärbung nach § 12.

15. Aufsuchung des Ammoniaks. Ammoniak muss in einer besonderen Portion der ursprünglichen Lösung durch Austreibung mit Aetzkali nach § 15 aufgesucht werden.

Anmerkung 1. Die Reactionen auf die verschiedenen Oxydationsstufen der Metalle müssen in besonderen Portionen der ursprünglichen Lösung vorgenommen werden.

Anmerkung 2. Die Ansäuerung mit Salzsäure No. 1 und die Fällung mit Schwefelwasserstoff No. 2 müssen bei dem vollen Gang der Analyse so beobachtet werden, dass durch sie auch Säuren, wie in § 132 angegeben werden wird, entdeckt werden können.

Zweiter Theil.

METALLOÏDE.

In dieser Abtheilung sind die Elemente, die nicht in der ersten Abtheilung aufgeführt wurden, enthalten: dieselben werden nicht durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und kohlensaures Ammonium (oder phosphorsaures Natrium) gefällt, und geben keine den Alkalimetallen ähnliche, in Wasser lösliche Schwefelverbindungen. Hierher gehören: die Halogene, Fluor, Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff, Bor und Silicium. Die Repräsentanten ihrer Verbindungen, die studirt werden sollen, sind Verbindungen mit Wasserstoff oder Sauerstoff (oder mit beiden) — die Säuren und ihre Salze.

Obschon es nur sehr wenige Metalloïde gibt, so ist doch das Studium derselben, weil ein grosser Theil mehrere Säuren gibt, schwerer als das Studium der Metalle. Die Schwierigkeit zeigt sich bei der Eintheilung der Säuren nach einem System. Bis jetzt classificirten wir die Elemente (der I. Abtheilung) und ihre Verbindungen ausschliesslich nach ihren chemisch-analytischen Kennzeichen (nach den Eigenschaften ihrer Schwefelverbindungen und den Reactionen ihrer Bildung), wobei die Systematik noch dadurch erleichtert wurde, dass jedes Element, oder bestimmter, jedes Metall, in allen Oxydationsstufen im Grunde nicht wesentlich von der Systematik der analytischen Reactionen abwich. Ausserdem gingen die Metalle beständig aus einer Oxydationsstufe in die andere über; diese Uebergänge gingen leicht von Statten. Bei den Metalloïden begegnen wir anderen Erscheinungen. Die Metalloïde geben auch mehrere Oxydationsstufen, aber die Säuren von einem und demselben Metalloïd können sehr verschieden sein (bei Chlor z. B. Chlorwasserstoff und unterchlorige Säure), gehen nicht leicht die eine in die andere über, und unterscheiden sich wesentlich durch den Character der Reactionen. Ausserdem werden bei der qualitativen Untersuchung der Metalloïde (bei der Aufsuchung der Säuren) nicht analytische Reactionen angewendet (die den Reactionen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium ähnlich sind), welche Trennungen bewirken und als Grund einer Classification dienen könnten. Der Gang der qualitativen Untersuchung unterscheidet sich bei den Säuren, wie wir am Ende dieser Abtheilung sehen werden, wesentlich von dem Gange der Untersuchung der Metalle; ferner muss man bei der Aufsuchung von Säuren vorher wissen, welche Metalle sich in der zu untersuchenden Substanz befinden.

Das oben Gesagte nöthigt uns, behufs besseren Erlernens der Metalloïde und ihrer Verbindungen, jedes derselben mit allen seinen Derivaten zusammen zu studiren, und nicht die einzelnen Säuren so zu erklären, wie wir dieselben nach den Kennzeichen, die bei der Analyse angewendet werden, ordnen, da dabei die Derivate ein und desselben Metalloïdes an verschiedene Orte und weit von einander verstreut werden würden.

Mit der Systematik der Säuren, die bei der Analyse angewendet wird, machen wir uns am Ende dieser Abtheilung, bei der Erklärung des Ganges zur Aufsuchung der Säuren, bekannt. Dieses System ist auf die verschiedenen Eigenschaften der Baryum- und Silbersalze gegründet. Die Unlöslichkeit der Baryumsalze in Wasser ist ein Kennzeichen einer Säuregruppe; die Unlöslichkeit der Silbersalze in Salpetersäure (und die Löslichkeit der Baryumsalze in Wasser) characterisirt eine andere Gruppe; schliesslich sind in der letzten Grupge die Säuren, deren Baryum- und Silbersalze in Wasser löslich sind.

Die Halogene.

Chlor, Brom, Jod.

Die Halogene bilden mit Wasserstoff die Halogenwasserstoffsäuren; wenn sie sich mit Metallen verbinden, geben sie die Halogenverbindungen der Metalle — die Salze der Halogensäuren. Bei der Analyse kommen diese Fälle sehr häufig vor. Wenn sie sich mit Sauerstoff verbinden, bilden die Halogene eine Säurereihe (von Sauerstoffsäuren). Ausser in diesen Verbindungen finden sich die Halogene selbst oft bei der Analyse und sind durch ihre Eigenschaften characteristisch.

In der Natur findet sich das Chlor fast ausschliesslich als Chlornatrium im Meerwasser und im Steinsalz; in geringer Menge finden sich Doppelsalze von Chlorverbindungen der Alkalimetalle und des Magnesiums (bei den Beispielen in der IV. Abtheilung ist die Analyse des Carnallits, eines dieser Mineralien aufgeführt). Brom und Jod finden sich auch in geringer Menge im Meerwasser und in Quellen.

Halogenwasserstoffsäuren (und Halogene).

§ 110a. **Halogenwasserstoffsäuren und ihre Salze.** (Chlor-, Jod- und Brom-Metalle.) Chlor verbindet sich direct mit Wasserstoff (am Licht unter Explosion); Brom verbindet sich nicht so leicht mit Wasserstoff; Jod verbindet sich gar nicht direct mit Wasserstoff. Die Spaltung erfolgt in umgekehrter Reihenfolge: durch Einwirkung hoher Temperatur wird Jodwasserstoff leicht in Jod und Wasserstoff gespalten (er wird deshalb zur Erzeugung von

Reductionsreactionen angewendet); Bromwasserstoff zersetzt sich schon schwieriger und Chlorwasserstoff nur äussert schwer. Alle drei Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase. Wenn sie in Wasser gelöst sind, geben sie Säuren: die Chlorwasserstoff- oder Salzsäure, die Bromwasserstoffsäure und die Jodwasserstoffsäure. Wenn sich mit ihnen Metalle verbinden, oder wenn sie durch Basen gesättigt werden, erhält man die Halogenverbindungen der Metalle, d. h. Salze der Halogenwasserstoffsäuren; seltener werden dieselben durch Einwirkung des Halogenwasserstoffes oder des Halogenes auf Metalle gebildet. Grösstentheils sind diese Verbindungen in Wasser löslich, manche zersetzen sich aber hierbei (s. weiter unten). Einige sind schwer oder gar nicht in Wasser löslich, z. B. die Verbindungen des Silbers, des Quecksilberoxydules und theilweise die des Bleis. Die Bildung unlöslicher Verbindungen dient zu qualitativen Reactionen auf die Halogenwasserstoffsäuren (und ist auch bei quantitativen Bestimmungen wichtig). — Eine ungleiche Löslichkeit der Verbindungen eines und desselben Metalles mit den verschiedenen Halogenen gestattet die Anwendung derselben zur quantitativen Trennung: Palladiumjodür und Kupferjodür sind unlöslich, während die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen löslich sind. Die Silbersalze zeigen andere Eigenthümlichkeiten, die zur Trennung der Halogene von einander angewendet werden. Chlorsilber geht bei der Einwirkung von Bromkalium in Bromsilber über; letzteres wie auch Chlorsilber gehen bei der Einwirkung von Jodkalium in Jodsilber über (s. indirecte Bestimmung, § 115). — Die in Wasser unlöslichen Chlor-, Jod- und Brom-Metalle werden in lösliche, vorzugsweise alkalische, durch Kochen (oder besser Schmelzen) mit kohlensaurem Natrium übergeführt. Es muss jedoch bemerkt werden, dass diese Operation sehr verschiedenartig ausgeführt wird (s. § 111).

Einige Halogenverbindungen werden bei der Einwirkung von Wasser zersetzt (z. B. die Verbindungen des Wismuths, Zinns, Arsens und Antimons, s. I. Abtheilung), sie zerfallen in die Halogenwasserstoffsäure und in Metalloxyd. In dieser Beziehung sind diese Verbindungen denen der Metalloïde (Phosphor, Schwefel u. a.), welche sämmtlich durch Wasser zersetzt werden, ähnlich:

$$PCl_3 + 3H_2O = PH_3O_3 + 3HCl$$

Da dieselben hierbei Säuren geben, kann man sie als Halogen-Anhydride der Säuren betrachten. Viele Säuren geben auch ähnliche Verbindungen, z. B. die Chlorsäure und Schwefelsäure; die Chloranhydride haben die Formel CrO_2Cl_2, SO_2Cl_2 und werden auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zersetzt. Die Bildung des Chloranhydrides der Chromsäure dient als Kennzeichen für das Chlor und zur Unterscheidung von Jod und Brom, welche keine solchen Derivate geben (s. § 111). Wir fügen hinzu, dass alle diese Verbindungen, ausser dieser allen zukommenden Reaction mit Wasser, noch ein anderes Merkmal

17*

besitzen: die Flüchtigkeit, eine Eigenschaft, welche früher oft bei der Analyse angewendet wurde (s. §§ 86 u. 101). Es sind grösstentheils Flüssigkeiten, die mehr oder weniger hoch sieden. Da sie durch Wasser zersetzt werden und Halogenwasserstoffsäuren geben, so wird die Analyse derselben nach der gewöhnlichen Methode bewerkstelligt.

b. *Abscheidung der Halogene aus den Halogenwasserstoffsäuren.* 1. Wir gedachten bereits der verschieden leichten Zersetzbarkeit der Halogenwasserstoffsäuren, und deshalb werden auch die Reactionen der Abscheidung der Halogene verschiedenartig, mehr oder weniger leicht, vor sich gehen, so dass sie bei der Aufsuchung der Halogene angewendet werden. Jod wird am leichtesten abgeschieden, Zur Aufsuchung des Jods nimmt man deshalb solche Reactionen der Abscheidung von Jod (s. weiter unten), bei denen Chlor und Brom nicht abgeschieden werden. Brom wird etwas schwieriger abgeschieden, aber wieder verschieden von Chlor; Chlor wird am schwierigsten abgeschieden. Die Reactionen der Abscheidung der Halogene werden oft bei der Analyse angewendet, weil ihre Aufsuchung, wenn man die characteristischen Eigenschaften der freien Halogene benutzt, leicht ist.

So wird bei der Analyse zur Abscheidung von Jod die Einwirkung von Oxydationsstufen des Stickstoffs (rauchende Salpetersäure) oder salpetrigsaures Kalium in saurer Lösung oder Eisenchlorid Fe_2Cl_6 (s. § 113) angewendet. Alle diese Reactionen alteriren weder die Brom- noch die Chlorverbindungen. Wenn kein Jod zugegen ist, oder wenn man es entfernt hat, benutzt man zur Abscheidung von Brom aus einem Brommetall Schwefelsäure, welche Chlor nicht abscheidet. Alle diese Reactionen werden bei den speciellen Reactionen behandelt werden (s. § 112 und § 113). Alle Reactionen, welche Brom abscheiden, scheiden auch Jod ab; die, welche Chlor abscheiden, scheiden auch Brom und Jod ab. Wir fügen hinzu, dass die Halogenwasserstoffsäuren durch die Superoxyde oder ihnen ähnliche Oxyde, wie z. B. Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Nickeloxyd, Chromsäure u. a. zersetzt werden und Halogene geben. Wir werden weiter unten die vielseitige Anwendung dieser Reactionen bei der Analyse kennen lernen.

2. *Abscheidung der Halogene mit Halogenen.* Bei der Einwirkung von Chlor auf lösliche Brom- und Jodmetalle wird Brom oder Jod ausgeschieden. Brom verdrängt nur aus Jodmetallen Jod. Jod gibt keine derartige Reaction. So z. B.:

$$KBr + Cl = KCl + Br$$

Diese Reactionen werden sehr oft bei der qualitativen (und auch quantitativen) Analyse angewendet. Bei der qualitativen Analyse wird, wenn man z. B. mit Chlor (oder, wie es gewöhnlich geschieht, mit Chlorwasser) auf ein Gemisch von Brom- und Jodmetallen einwirkt, zuerst das Jod verdrängt. Wenn alles Jod verdrängt ist, bildet sich lösliches Chlorjod J Cl. Wenn sich alles Jod mit Chlor verbunden hat und gelöst worden ist, beginnt erst die Verdrängung des Broms (s. § 113).

c. **Die Eigenschaften der Halogene** sind in hohem Grade bemerkenswerth. Sie werden weiter unten bei der speciellen Beschreibung erörtert werden; hier können wir nur unser Augenmerk auf die Erscheinungen richten, die dort beschrieben werden. Chlor ist ein Gas, Brom ist eine leicht flüchtige Flüssigkeit (sein Dampf ist rothbraun), Jod ist ein fester Körper (stahlgrau — der Dampf violett). Wenn man Jod in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform $CHCl_3$ auflöst, färbt es dieselben violett, Brom färbt dieselben rothgelb. Diese Kennzeichen benutzen wir bei der Aufsuchung von Jod und Brom, wenn wir dieselben abscheiden (s. die Abscheidungsreactionen). Ihre chemischen Eigenschaften sind ebenfalls wichtig: Chlor, weniger Brom, erzeugen bei Gegenwart von Wasser mehrere Oxydationsreactionen, z. B. die Entfärbung von Indigo, Lakmus, die Oxydation von Eisenoxydulsalzen u. a. Noch energischer erfolgt die Reaction mit Chlor oder Brom bei Gegenwart von Alkalien, viele Metalle geben hierbei Ueberoxyde. Diese Reaction, welche wir schon öfter anwendeten (s. Blei, Nickel, Mangan u. a.), benutzen wir auch hier als Kennzeichen für freies Chlor oder Brom. Jod zeigt diese Reactionen nicht, aber besitzt ähnliche characteristische Eigenschaften; wir verweisen auf die Fähigkeit desselben, mit Stärke eine in Wasser mit blauer Farbe lösliche Verbindung zu geben (s. § 113), wodurch es sich von Chlor und Brom unterscheidet. Wenn wir zu diesen scharfen Merkmalen der freien Halogene hinzufügen, dass sie durch äusserst characteristische Reactionen in Freiheit gesetzt werden, so wird man erkennen, dass es kaum irgend eine andere Reihe von Verbindungen (oder Elementen) gibt, die einen so ausgeprägten Character besitzt.

Freies Chlor und Brom werden oft bei der Analyse zu Oxydationsreactionen angewendet. Gewöhnlich nimmt man Chlorwasser; aber da die Löslichkeit des Chlors in Wasser gering ist (dasselbe nimmt nur $^1/_2$% Cl auf) benutzt man besser Bromwasser (welches 2—3% Br enthält). Wo es geht, benutzt man eine Lösung von Brom in concentrirter Salzsäure (13% Br). Bei den oben angegebenen Eigenschaften der freien Halogene war schon ihre Anwendbarkeit bei der Analyse ersichtlich (s. § 118, Oxydation der Schwefelmetalle mit Brom).

d. *Uebergang in die Halogenwasserstoffsäuren.* Um die Betrachtung der Reactionen schliessen zu können, müssen wir noch die Bedingungen des Ueberganges der Halogene in die Halogenwasserstoffsäuren kennen lernen. Die Reactionen erfolgen nur bei Gegenwart von Wasser (die Reactionen, die direct zwischen den Halogenen und Wasserstoff stattfinden und welche zu Anfang aufgeführt wurden, kommen nicht mit in Betracht). Der Wasserstoff des Wassers tritt in Verbindung mit dem Halogen und der Sauerstoff muss sich mit einem dritten Körper (einem Reductionsmittel), welcher diese Reaction hervorruft, verbinden. Ein Reductionsmittel ist

eine Substanz, welche sich leicht mit Sauerstoff verbindet (sich leicht oxydirt). Bei der Analyse benutzt man gewöhnlich schweflige Säure (und ihre Salze) oder unterschwefligsaure Salze: erstere oxydirt sich zu Schwefelsäure, letztere in tetrathyonsaure Salze bei der Einwirkung von Jod (Chlor und Brom führen auch sie in schwefelsaure Salze über):

$$2J + Na_2SO_3 + H_2O = 2HJ + Na_2SO_4$$

$$2J + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Indem wir jetzt zu den speciellen Reactionen übergehen, theilen wir, übereinstimmend mit dem Obengesagten, das Studium derselben folgendermassen ein: 1. in die unlöslichen Salze der Säuren; 2. in die Bedingungen der Ausscheidung der Halogene; 3. in die Eigenschaften der Halogene. Auf diese Weise werden gleichzeitig die Halogene selbst und ihre Wasserstoffsäuren erlernt. Die Reactionen der einen ergänzen die der anderen.

Chlorwasserstoff (Chlormetalle) und Chlor.

$Cl = 35,5.$

§ 111. *Chlor* ist ein gelbgrünes Gas (sp. G. = 2,45) mit characteristischem unangenehmen, stark die Schleimhäute reizenden Geruch. Es ist in Wasser löslich (Chlorwasser) und ertheilt demselben die gleichen Eigenschaften, wie das Gas selbst. Das Chlor verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit vielen Metallen, z. B. mit Antimon, Zinn, auch mit Quecksilber (Schütteln mit Quecksilber wird zur Entfernung von gelöstem Chlor, z. B. aus Chlorwasser, benutzt). Die chemischen Eigenschaften desselben wurden in § 110 angegeben; sie werden auch noch weiter unten bei den Reactionen aufgeführt werden.

Chlorwasserstoff ist ein Gas, welches an der Luft raucht und sich leicht in Wasser löst (500 Vol. bei + 3°). Diese Lösung heisst Salzsäure. Die Eigenschaften der Chlormetalle sind in § 110 angegeben worden.

Die Reactionen des Chlorwasserstoffes und der löslichen Chlormetalle bestehen in der Darstellung unlöslicher Chlormetalle, in der Ausscheidung von Chlor und in der Beobachtung der Eigenschaften desselben. Diese Reactionen ergänzen sich gegenseitig.

Unlösliche Chlormetalle. Sie geben beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali (s. § 110 a) Metalloxyd (oder Metall) und lösliches Chlorkalium oder Chlornatrium.

Chlorsilber. Salpetersaures Silber fällt aus Salzsäure oder löslichen Chlormetallen einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen, in

Ammoniak löslichen Niederschlag von Chlorsilber. Die Bedingungen der Bildung und die Eigenschaften dieser Verbindung s. § 75. Es ist eine der empfindlichsten Reactionen. Um in dieser Verbindung das Chlor nachzuweisen, ist es am einfachsten, das Chlorsilber mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zu behandeln; Chlor geht als Chlorzink in Lösung.

Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, und *Chlorblei* sind weniger characteristisch: sie werden durch Einwirkung von Quecksilberoxydulsalzen oder Bleisalzen erhalten, s. §§ 76 und 81.

Das Chloranhydrid der Chromsäure, CrO_2Cl_2 (fälschlich Chlorchromsäure genannt, s. § 110 a) ist eine Verbindung, die qualitativ Chlor von Brom und Jod unterscheiden lässt. Irgend ein trocknes Chlormetall (z. B. Chlornatrium) wird mit zweifach-chromsaurem Kalium zusammengerieben; das Gemisch wird in einen Kolben gebracht, der mit einer Gasleitungsröhre versehen ist, und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen. Bei schwachem Erwärmen zeigen sich innerhalb des Kolbens rothbraune Dämpfe (ähnlich denen des Broms) des Chloranhydrids der Chromsäure. Dasselbe ist eine bei 118° siedende Flüssigkeit

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 3SH_2O_4 = 2CrO_2Cl_2 + K_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Das Gas leitet man in ein Probirglas, in dem sich Ammoniakwasser befindet, dasselbe wird gelb — nach Beendigung des Versuches enthält es chromsaures Ammonium und Chlorammonium; das Chloranhydrid der Chromsäure wird direct durch Wasser zersetzt:

$$CrO_2Cl_2 + 4NH_3 + 2H_2O = (NH_4)_2CrO_4 + 2NH_4Cl$$

Brom und Jod geben keine flüchtigen Chromverbindungen, sondern werden durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, und geben mit Ammoniak farblose Lösungen.

Abscheidung von Chlor und Reactionen des freien Chlors. Ueber die verschiedenen Methoden der Abscheidung von Chlor vergleichsweise mit Brom und Jod s. § 110 b. Mangansuperoxyd entwickelt bei der Einwirkung auf Salzsäure oder auf ein Chlormetall bei Gegenwart von Schwefelsäure Chlor. Der Versuch wird in einem Kolben mit Gasleitungsröhre unter Erwärmen angestellt. Das entweichende freie Chlor wird erkannt, indem man vor die Gasleitungsröhre ein Papierchen, welches mit Lakmus oder Indigo befeuchtet ist, hält; dasselbe wird entfärbt.

Wenn man das Chlor, das durch Mangansuperoxyd erhalten wurde, in Wasser leitet, erhält man Chlorwasser: in demselben kann das Chlor durch folgende Reactionen dargethan werden. Zu einem Gemisch von einer Eisenvitriol- und Rhodankaliumlösung, welches nicht gefärbt sein darf, fügt man ein paar Tropfen des Chlor-

wassers, man erhält eine blutrothe Färbung von Rhodaneisen, s. § 42; das Chlor oxydirt das Eisenoxydul, infolge dessen die Färbung auftritt. Empfindlich ist auch folgende Reaction: man fügt zu einer Lösung von Jodkalium in Stärkekleister einige Tropfen des Chlorwassers. Die Flüssigkeit färbt sich blau (s. Jod): das Chlor scheidet Jod aus. — Eine weniger empfindliche Reaction auf freies Chlor ist die Bildung von Bleisuperoxyd oder Nickeloxyd, durch Einwirkung von Chlorwasser auf eine Salzlösung dieser Metalle bei Gegenwart von Aetzkali, s. § 62 u. f.

Bromwasserstoff (Brommetalle) und Brom.

Br = 80.

§ 112. *Brom* ist eine rothbraune, fast schwarze Flüssigkeit, die bei 58,5^0 siedet. Der Dampf desselben ist dunkelbraun. Brom löst sich wenig in Wasser (Bromwasser), gut in Schwefelkohlenstoff, CS_2, oder in Chloroform (s. weiter unten); diese Lösungen sind dunkelbraun. Die chemischen Eigenschaften sind in § 110 angegeben und werden auch weiter unten aufgeführt werden.

Bromwasserstoff ist ein an der Luft rauchendes, in Wasser lösliches Gas (Bromwasserstoff löst sich in Wasser noch mehr als Chlorwasserstoff). Die Brommetalle, die den Chlormetallen ähnlich sind, wurden in § 110 a beschrieben.

Die Reactionen der Bromwasserstoffsäure (der Brommetalle) bestehen ebenfalls in der Darstellung unlöslicher Verbindungen, in der Abscheidung von Brom und in der Prüfung der Eigenschaften des letzteren.

Unlösliche Brommetalle (Bromsilber). Salpetersaures Silber gibt einen gelblichen Niederschlag von Bromsilber, der in Salpetersäure unlöslich ist (s. § 75). In Lösung geht er wie Chlorsilber (s. § 111). Der Nachweis des Broms in demselben erfolgt wie beim Chlorsilber nach vorheriger Zersetzung mit Zink und Schwefelsäure.

Palladiumbromür, $PdBr_2$, wird aus salpetersaurem Palladium (aber nicht aus Palladiumchlorür) gefällt. Es ist ein brauner Niederschlag, der sich sofort nur in concentrirten Lösungen bildet (Unterschied von Chlor).

Goldbromür. Goldchlorür färbt eine Lösung eines Brommetalles gelb oder orangeroth (Gegenwart von Jod hindert die Reaction).

Abscheidung von Brom und Reactionen auf Brom. Wir beschreiben zuerst nur die characteristischen Reactionen. Die Auswahl der Reactionen steht im Zusammenhange damit, welche von den Eigenschaften des Broms man zu dessen Aufsuchung benutzen will.

1. *Mit Chlor, Chlorwasser* (s. § 110 b). Man muss die Fähigkeit des Chlors, in Wasser lösliches farbloses Chlorbrom zu geben, im Auge behalten. Es muss deshalb jeder Ueberschuss von Chlor vermieden werden. Zu der in einem Probirglase befindlichen Lösug fügt man ein paar Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, dann wenig Chlorwasser, und schüttelt um. Der Schwefelkohlenstoff färbt sich braun und da er schwerer als Wasser ist, setzt er sich am Boden des Gefässes ab. Bei nur geringer Menge von Brom ist der Schwefelkohlenstoff gelb gefärbt. Durch einen Ueberschuss von Chlorwasser verschwindet, wie oben angegeben wurde, die Färbung. Aetzkali zerstört auch die Farbe (es wird hauptsächlich Bromkalium gebildet); nachdem man die alkalische Lösung eingedampft hat, kann man weitere Reactionen auf Brom anstellen.

2. *Schwefelsäure* scheidet aus Bromwasserstoff und Brom-Metallen (ausser $AgBr$, $HgBr_2$) Brom ab (Unterschied von Chlor)

$$2HBr + SH_2O_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

Die Aufsuchung des Broms erfolgt wie im vorhergehenden Falle, oder wie weiter unten angegeben werden wird. Die Reaction erfolgt nur in einer concentrirten Lösung des Brommetalles und bei Anwendung von Vitriolöl. In schwachen Lösungen findet die entgegengesetzte Reaction statt: das Brom wird durch die schweflige Säure in Bromwasserstoff übergeführt.

3. Weniger characteristisch ist die Abscheidung des Broms mit Mangansuperoxyd, da sie eine allgemeine Reaction auf die Halogene ist. Der Versuch wird nach § 111 bewerkstelligt. Man kann die Reaction auch in einem Gläschen vornehmen, das mit einem Uhrglase bedeckt ist, an dessen innerer Seite ein Papierchen, welches mit Stärkekleister bestrichen und mit Stärke bestreut ist, geklebt ist. Beim Erwärmen des Gläschens färbt das freiwerdende Brom die Stärke gelb.

Jodwasserstoff (Jodmetalle) und Jod.

$J = 127$.

§ 113. *Jod* ist dunkelgrau (rhombische Krystalle), schmilzt bei 107°, siedet bei 180°, indem es einen violetten Dampf bildet, der sich beim Abkühlen direct zu Krystallen verdichtet[1]). In Wasser ist Jod schwer löslich (mit brauner Farbe). Die Lösung in Schwefel-

[1]) Nach Stas bildet vollkommen reines Jod, welches durch Fällen einer Lösung von Jod in Jodkalium mit Wasser oder durch Zersetzung von Jodstickstoff mit Wasser bei 60° erhalten wird, blaue Dämpfe, schmilzt bei 115°, siedet höher als 200°.

kohlenstoff oder Chloroform ist violett, bei grosser Menge von Jod fast schwarz.

Jodwasserstoff ist ein Gas, welches an der Luft dichte weisse Nebel bildet und durch Schwefelsäure vollständig zersetzt wird. Er wird gewöhnlich durch Einwirkung von Wasser auf Jodphosphor (oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Jod) erhalten. Seine Lösung in Wasser ist die Jodwasserstoffsäure. Die wichtigsten Eigenschaften der Jodmetalle und ihre Bildung sind in § 110a angegeben.

Die Reactionen des Jodwasserstoffes (und der Jodmetalle) sind den beim Chlor und Brom befolgten Methoden entlehnt.

Unlösliche Jodmetalle. Jodsilber. Salpetersaures Silber gibt einen gelblichen Niederschlag von Jodsilber, der in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich ist (s. § 75). Beim Schmelzen mit Soda erhält man lösliches Jodnatrium (und Silber wird ausgeschieden). Die Trennung von Chlor- und Bromsilber mittelst Ammoniak ist nicht genau (s. § 114).

Kupferjodür, Cu_2J_2. Wenn man eine Lösung von Jodkalium mit Kupfervitriol fällt, erhält man Kupferjodür und freies Jod (s. § 79). Jod verbindet sich nur zur Hälfte mit Kupfer. Wenn man die Reaction bei Gegenwart von Substanzen bewerkstelligt, die Jod in Jodwasserstoff überführen, wozu man gewöhnlich schweflige Säure oder unterschwefligsaures Natrium (auch Eisenvitriol, doch ist das weniger bequem) nimmt, so geht alles Jod bei genügender Menge von Kupfervitriol in den Niederschlag als Kupfersalz über.

Da aus einem Chlor- oder Brommetall, bei der Reaction mit Kupfervitriol nicht die entsprechende Kupferoxydulverbindung gebildet wird, benutzt man diese Reaction in der qualitativen Analyse, zur Trennung des Jods von Chlor und Brom. Man fällt die Lösung des Gemisches mit Kupfervitriol im Ueberschuss und fügt alsdan vorsichtig tropfenweise so lange unterschwefligsaures Natrium hinzu, bis in der Lösung die Farbe des Jods eben verschwindet. Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natrium ist aber streng zu vermeiden (s. § 72); die Lösung muss die blaue Farbe des Kupfervitrioles besitzen. Alsdann ist im Niederschlage alles Jod an Kupfer gebunden, und in der Lösung Chlor und Brom nebst überschüssigem Kupfervitriol. Nachdem man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernt und zur Trockne verdampft hat, erhält man die Chlor- und Brommetalle, s. § 114.

Palladiumjodür, PdJ_2, wird als schwarzbrauner Niederschlag durch Palladiumchlorür oder salpetersaures Palladium erhalten. Die Verbindung ist (fast) unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Die Fällung mit Palladiumchlorür gestattet Jod von Chlor und Brom zu trennen (quantitative Reaction zur Trennung und Bestimmung von Jod).

Als characteristische Kennzeichen der Jodverbindungen können auch andere characteristische Jodmetalle, z. B. Jodquecksilber (§ 77),

Jodblei (§ 81) angewendet werden. In der quantitativen Analyse benutzt man auch zur Trennung des Jods von Chlor und Brom Jodthallium (s. § 115).

Abscheidung und Reactionen des Jods. Wir beginnen mit den besonders characteristischen, die nur für Jod und nicht für Chlor und Brom gelten, und bemerken wiederholt, dass die Reaction der Ausscheidung von der Eigenschaft des Jods, die man zu dessen Entdeckung benutzen will, abhängig ist. Die Reaction mit Stärkekleister ist die empfindlichste.

1. *Durch salpetrige Säure.* Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht auf lösliche Jodmetalle ein; rauchende Salpetersäure (die Stickstoffoxyde enthält) oder noch besser salpetrigsaures Kalium (bei Gegenwart von Schwefel- oder Salzsäure) scheidet Jod ab. Die Lösung wird braun und ein schwarzer Niederschlag von Jod bildet sich (wenn viel zugegen war). Besonders gut ist es, den Beweis mit Hilfe der Stärkeverbindung des Jods zu führen (man kann auch Schwefelkohlenstoff dazu benutzen — diese Reaction wird etwas weiter unten beschrieben). Jod verbindet sich in der Kälte mit Stärke und bildet eine in Wasser mit dunkelblauer Farbe lösliche Verbindung (deren Zusammensetzung nicht bestimmt ist). Zu dem Versuche benutzt man gewöhnlich Stärkekleister [1]). Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuert und dann Stärkekleister und einige Tropfen einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kalium (weniger gut rauchende Salpetersäure) hinzugefügt. Es wird eine dunkelblaue Färbung erhalten: bei Spuren von Jod ist die Farbe röthlichviolett; ist im Verhältniss zu dem ausgeschiedenen Jod zu wenig Stärkekleister anwesend, erscheint die Lösung grün gefärbt, beim Hinzufügen von mehr Stärkekleister wird sie blau:

$$HJ + HNO_2 = J + NO + H_2O$$

Die Reaction muss in der Kälte bewerkstelligt werden: beim Abkühlen wird die Empfindlichkeit der Reaction noch vergrössert, beim Erwärmen wird die Lösung entfärbt. Die Reaction gestattet mit Leichtigkeit Jod neben Chlor und Brom zu entdecken.

2. *Eisenchlorid* scheidet bei Gegenwart von Salzsäure Jod aus Jodkalium aus. Die Auscheidung des Jods wird an der eintretenden braunen Farbe der Lösung und an dem violetten Dampfe des Jods beim Kochen der Flüssigkeit erkannt. Die Entdeckung der Joddämpfe kann man durch ein mit Stärkekleister befeuchtetes Pa-

[1]) Den Stärkekleister bereitet man sehr dünn: auf 1 Thl. Stärke nimmt man nicht weniger als 100 Thl. Wasser, erwärmt gelinde und lässt absetzen. Zur Reaction benutzt man die fast klare Lösung: man nimmt davon ungefähr 10—20 Ccm.

pierchen bewerkstelligen: man erhält eine blaue Färbung desselben. Diese Reaction ist nicht so empfindlich als die vorhergehende, aber sie unterscheidet Jod von Chlor und Brom

$$Fe_2Cl_6 + 2HJ = 2J + 2FeCl_2 + 2HCl$$

Wir erwähnen auch die ähnliche Einwirkung der Antimonsäure (s. § 95).

3. *Abscheidung mit Chlor* (Chlorwasser). Die Reaction ist weniger characteristisch. Zur Entdeckung des Jods kann man Chloroform oder Schwefelkohlenstoff benutzen (man kann auch Kleister nehmen). Der Versuch wird wie beim Brom angegeben wurde ausgeführt (s. § 112); die Färbung der Schwefelkohlenstoffschicht ist violett oder fast schwarz (je nach der Menge des Jods). Wir bemerken, dass ein Ueberschuss von Chlor, auch bei Anwendung von Kleister, die Färbung vernichtet (es wird die farblose Verbindung JCl gebildet).

Wir bemerken, dass diese Reaction nicht so characteristisch ist, da bei Gegenwart von Brommetall Chlor auch Brom abscheidet. Bei einiger Geschicklichkeit kann man indessen diese Reaction sowohl zur Entdeckung des Jods als auch des Broms benutzen. Wenn man zu der zu untersuchenden Lösung, bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff sehr vorsichtig Chlorwasser zusetzt, erscheint die violette Farbe, da Jod zuerst ausgeschieden wird, (aus einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform unter Wasser verdrängt Jod das Brom). Auf weiteres vorsichtiges Zufügen von Chlorwasser verschwindet die violette Färbung; wenn dieselbe ganz verschwunden ist und sich also alles Jod mit Chlor verbunden hat, beginnt erst die Ausscheidung von Brom — der Schwefelkohlenstoff färbt sich braun. Die Zufügung des Chlorwassers muss aber sehr vorsichtig, tropfenweise erfolgen. Die Färbung von Brom verschwindet bekanntlich auch durch überschüssiges Chlorwasser.

Die Methoden, die beim Chlor angegeben wurden (Einwirkung von Manganüberoxyd u. a.) und auch die beim Brom (schweflige Säure) scheiden auch Jod ab; diese Reactionen sind deshalb für Jod nicht characteristisch.

Gang der Analyse bei der Aufsuchung von Chlor, Brom und Jod.

§ 114. Die Gegenwart von Jod hindert die Entdeckung des Broms und Chlors; dasselbe muss deshalb, wenn es zugegen ist, aus der zu untersuchenden Substanz entfernt werden. Die erste Operation ist daher die Aufsuchung des Jods in einem Theil der Lösung durch Behandeln derselben mit Schwefelsäure und salpetrigsaurem Kalium bei Gegenwart von Stärkekleister (die Bedingungen s. § 113). Wenn man sich von der Gegenwart des Jod überzeugt hat, behandelt man die Lösung mit Kupfervitriol und unterschwefligsaurem Natrium (s. § 113). Nachdem man das Kupferjodür (welches, wenn nöthig, zu weiteren Reactionen auf Jod dienen kann)

abfiltrirt hat und den Kupferüberschuss mit Schwefelwasserstoff entfernt hat, dampft man das Filtrat zur Trockne ein. In einem Theile des Rückstandes prüft man, indem man Chlorchromsäure bildet, auf Chlor (die Bedingungen s. § 111); in dem anderen Theile sucht man Brom nachzuweisen: nachdem man in Wasser gelöst hat, fügt man Chlorwasser oder Schwefelsäure bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff nach § 112 hinzu. — Mit den Salzen der schweren Metalle ist dieser Versuch unbequem; man fällt dieselben deshalb vorher mit kohlensaurem Natrium, filtrirt ab und prüft in den erhaltenen Halogenverbindungen des Natriums auf die Halogene. Unlösliche Halogenmetalle (s. § 110) schmilzt man vorher mit kohlensaurem Kalium-Natrium und prüft, nachdem man die Schmelze mit Wasser ausgezogen hat, in der erhaltenen Lösung auf die Halogene.

Quantitative Bestimmungen und Trennungen.

§ 115. I. **Die Gewichtsbestimmug** der Halogenwasserstoffsäuren und der Halogenmetalle geschieht fast ausschliesslich durch Fällen der Silberhalogenverbindungen (für Jod bisweilen als Jodpalladium). Die freien Halogene werden am besten volumetrisch bestimmt.

Die Bestimmung des Chlors (in Chlorwasserstoff und in Chlormetallen) erfolgt ausschliesslich als Chlorsilber. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung wird mit salpetersaurem Silber gefällt. Beim Erwärmen und Umrühren ballt sich der Niederschlag zusammen. Das Auswaschen und die weitere Bestimmung geschieht, wie in § 84 angegeben. Diese Methode gestattet gleichzeitig das Chlor und das Metall in allen löslichen Chlormetallen zu trennen (das Metall wird im Filtrate vom Chlorsilber bestimmt). Eine Ausnahme machen nur einige Chlormetalle, bei denen man umgekehrt verfahren muss (man fällt zuerst das Metall und bestimmt das Chlor im Filtrate). So scheidet man bei der Analyse von Zinnchlorid zuerst das Zinn in Form von Zinnsäure nach § 99 mit salpetersaurem Ammonium ab. Bei der Analyse von Quecksilberchlorid und Antimonchlorür entfernt man die Metalle mit Schwefelwasserstoff (nach §§ 84 und 99). Aus einer Lösung von Chlorchrom (der grünen Varietät) wird das Chlor nicht vollständig ausgefällt, man muss deshalb das Chrom vorher mit Ammoniak ausfällen (nach § 44). In allen Fällen wird das Chlor im Filtrate nach der gewöhnlichen Methode bestimmt. In Wasser und Salpetersäure in der Kälte unlösliche Chlormetalle führt man auf verschiedene Weise in Lösung über. Chlorblei durch längere Einwirkung von doppeltkohlensaurem Natrium bei gewöhnlicher Temperatur; Chlorsilber durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium-Natrium oder durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure; Quecksilberchlorür durch Behandeln mit Aetzkali. Das Chlor wird im Filtrate bestimmt (nachdem man den sich gebildet habenden Niederschlag abfiltrirt, und mit Salpetersäure angesäuert hat). Wenn man in den Chlorverbindungen nur das Metall bestimmen muss, ist es bequem, dieselben mit Schwefelsäure zur Trockne zu verdampfen und das schwefelsaure Salz zu wiegen (nicht immer möglich).

Bestimmung des Broms (in Bromwasserstoff und Brommetallen).

Die Bestimmung (sowie auch die Trennung von den beim Chlor aufgeführten Metallen) geschieht in allen Fällen wie beim Chlor.

Die Bestimmung des Jods als Jodsilber geschieht unter Beobachtung derselben Bedingungen wie beim Chlor und Brom. Bei der Trennung des Jods (von Chlor und Brom) wird dasselbe gewöhnlich als Palladiumjodür bestimmt, indem man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Palladiumchlorür fällt. Den Niederschlag lässt man an einem warmen Orte sich absetzen, filtrirt auf ein gewogenes Filter und trocknet bei 80°. Zur schliesslichen Bestimmung kann man auch den Niederschlag glühen und aus dem Gewicht des Palladiums das Jod berechnen. Unlösliche Jodmetalle (besonders PdJ_2 und Cu_2J_2) führt man besser durch Kochen mit Aetzkali in Lösung über, als durch Lösen in Salpetersäure; die Salpetersäure kann Jod ausscheiden. Viele von ihnen löst man in unterschwefligsaurem Natrium, scheidet das Metall mit Schwefelammonium aus, und verdampft die Lösung mit Aetznatron zur Trockne. Nachdem man die Schmelze in Wasser gelöst und Eisenchlorid zugefügt hat, destillirt man das Jod ab und bestimmt es volumetrisch.

II. **Volumetrische Bestimmung.** *Die Bestimmung des Chlors* (in Salzsäure und Chlormetallen) erfolgt durch Titration mit salpetersaurem Silber, von willkührlicher, aber der $^1/_{10}$-Lösung naher Concentration (ungefähr 18,7 Gr. $AgNO_3$ in einem Liter). Der Titre wird mit einer abgewogenen Menge Chlornatrium gestellt (man nimmt jedesmal 0,1—0,2 Gr. NaCl.). Zur Bestimmung des Endes der Reaction nimmt man, als Indicator, neutrales chromsaures Kalium. Das Auftreten einer rothbraunen Färbung, die beim Umrühren nicht verschwindet, ist der Moment des Endes der Reaction. Wenn man die Silberlösung (deren Titre man feststellt) zu der Lösung, der man einige Tropfen chromsaures Kalium zugesetzt hat, hinzufügt, erscheint ein rothbrauner Niederschlag, der beim Umrühren weiss wird; das chromsaure Silber geht durch die Einwirkung des Chlornatriums in Chlorsilber über). Nach der Menge des genommenen Chlornatriums berechnet man den Titre der Silberlösung. Zur Bequemlichkeit kann man auch eine titrirte Lösung von Chlornatrium haben (die in einem Liter ungefähr 5,846 Gr. Chlornatrium enthält) um in zweifelhaften Fällen zurücktitriren zu können.

Ausführung der Analyse. Die zu analysirende Substanz muss vollkommen neutral sein (was man, wenn nöthig, durch Hinzufügen von Salpetersäure oder kohlensaurem Natrium zu bewerkstelligen hat), alsdann fügt man einige Tropfen neutrales chromsaures Kalium hinzu und titrirt mit der Silberlösung bis zum Auftreten der (beständigen) rothbraunen Färbung. Wir bemerken, dass in der V. Abtheilung bei der Beispielen die Einzelheiten der Methode angegeben sind.

Die Bestimmung des Jods (in Jodwasserstoff und Jodmetallen) kann ebenfalls auf volumetrischen Wege erfolgen, doch sind die Methoden umständlich: wir geben nur die Grundzüge dieser Methoden an. Zur Bestimmung des Jods sind vorgeschlagen: 1. Die Titration mit Palladiumchlorür (Fällungsanalyse); diese Methode kann wegen der Schwierigkeit, das Ende der Reaction zu erkennen, nur in wenigen Fällen angewendet werden (concentrirte Säuren, Alkalien, freie Halogene, schweflige Säure u. a. hindern die Bestimmung). 2. Die Einwirkung von Chlorwasser (von unbestimmter Concentration) bei Gegenwart von Chloroform, wobei die Entfärbung des Chloroforms (infolge der Bildung von JCl_5) den Moment des Endes der Reaction bezeichnet; wenn man Jodkalium zufügt, bestimmt man dann das ausgeschiedene Jod (JCl_5 gibt

mit Jodkalium 6J) nach weiter unten aufgeführten Methoden. Die gefundene Menge durch 6 getheilt, gibt die vorhandene Menge Jod. Auf eine ähnliche Manipulation der Abscheidung des Jods und dessen Bestimmung sind auch andere Methoden (z. B. die Ausscheidung mit Eisenchlorid)] gegründet.

Volumetrische Bestimmung der freien Halogene. Die Reactionen, die bei dieser Analyse angewendet werden, sind auf die in § 110 c u. d beschriebene Abscheidung der Halogene und deren Ueberführung in die Halogenwasserstoffsäuren gegründet. Die Grundlage zur Bestimmung der anderen Halogene ist die Bestimmung des Jods. Wir beginnen deshalb mit ihr.

Die Bestimmung des Jods ist auf dessen Uebergang in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium (deren Concentration ungefähr 10 Gr. auf einem Liter ist) in Jodnatrium nach der Gleichung:

$$2J + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

gegründet. Als Indicator dient Stärkekleister. Der Moment des Endes der Reaction ist entweder das Verschwinden oder das Erscheinen der blauen Farbe. Die Analyse erfolgt vermittelst der Methode des Zurücktitrirens mit Jod, und deshalb brauchen wir auch eine Lösung von Jod (ungefähr 6 Gr.) in Jodkalium (9 Gr. KJ auf 1000 Ccm. Wasser). Zuerst stellt man das Verhältniss zwischen der Lösung des unterschwefligsauren Natriums und der Jodlösung fest, indem man in ein Glas, in dem sich die Lösung des unterschwefligsauren Natriums (ca. 20 Ccm.) und einige Ccm. Stärkekleister befindet, vorsichtig Jod bis zum Erscheinen der blauen Färbung zufliessen lässt. Für die Analyse ist es sehr bequem, wenn diese beiden Lösungen in einfacher Beziehung zu einander stehen, z. B. wie 1 : 1 oder 1 : 2. Nachdem man das Verhältniss festgestellt hat, schreitet man zur Bestimmung des Titres der Lösung des unterschwefligsauren Natriums. Man wägt ungefähr 0,5 Gr. (sublimirtes) Jod ab, bringt dasselbe in ein Glas und fügt aus einer Bürette unterschwefligsaures Natrium bis zur vollständigen Lösung des Jods hinzu und beobachtet, wie viel dazu nöthig ist. Nachdem man Stärkekleister zugefügt, bestimmt man mit der dargestellten Jodlösung den Ueberschuss des angewandten unterschwefligsauren Salzes. Der Moment des Endes der Reaction ist das Erscheinen der blauen Färbung. Wenn man jetzt (nach Abzug des Ueberschusses) weiss, wieviel unterschwefligsaures Natrium zur Lösung des abgewogenen Jodes gebraucht wurde, kennt man auch den Titre desselben. Den Titre der unterschwefligsauren Natriumlösung drückt man gewöhnlich durch Milligramme Jod aus, z. B. = 0,005 Jod.

Ausführung des Versuches. Wenn man die titrirte unterschwefligsaure Natriumlösung hat, geschieht die Bestimmung des Jods nach der bei der Beschreibung der Stellung des Titres angegebenen Methode. In der V. Abtheilung sind bei den Beispielen die Einzelheiten dieser Bestimmung beschrieben.

Anhang. Die Analyse der niederen Oxydationsstufen ist nur eine Verallgemeinerung der beschriebenen Methode und dient zur Analyse der Verbindungen, die Jod in Jodwasserstoff überführen. Wir benutzten diese Methode schon theilweise zur Bestimmung des Zinnoxyduls, der arsenigen und antimonigen Säure (s. § 100). Das Verfahren ist bereits beschrieben worden, es erübrigt nur noch einige Worte über die Bereitung der titrirten Jodlösung zu sagen. Wenn wir uns erinnern, wie der Titre des unterschwefligsauren Natriums bestimmt wurde, so wird auch auf dieselbe Weise der Titre der ihr entsprechenden Jodlösung (wieder wie im vorhergehenden Falle) bestimmt. Wenn beide Lösungen

einander entsprechen (1 : 1), ist es einleuchtend, dass der im vorhergehenden Falle aufgeführte Titre des unterschwefligsauren Natriums (ausgedrückt durch Milligramme Jod) der Titre der ihm entsprechenden Jodlösung ist. Es ist so verständlich, wenn wir sagen, dass die Darstellung der Jodlösung und die Bestimmung des Titres derselben nach der im vorhergehenden Falle angegebenen Methode bewerkstelligt wird.

Die Bestimmung des Chlors ist auf die combinirte Reaction der Ausscheidung von Jod (aus Jodkalium) mit Chlor und die Bestimmung des ausgeschiedenen Jods wie vorher gegründet. Die Berechnung ergibt, wenn man die Menge des abgeschiedenen Jodes kennt, die Menge des Chlors. Man fügt direct Chlorwasser (eine ausgemessene Menge) zu überschüssigem Jodkalium. Wenn das Chlor gasförmig ausgeschieden wird (z. B. durch Kochen der zu analysirenden Substanz mit Salzsäure), muss man einen complicirteren Apparat anwenden; derselbe besteht alsdann aus einem Kolben, in dem das Chlor entwickelt wird (der mit einem schwarzen Kautschukpfropfen verschlossen wird), und der mit einer Gasleitungsröhre, die in einer Vorlage, in der sich Jodkaliumlösung befindet, endigt. Als Vorlage benutzt man bequem eine umgekehrte Retorte (den Bauch nach oben) oder irgend ein anderes Gefäss (Kölbchen). Nach Beendigung der Chlorentwickelung (der Rest desselben wird mit Wasserdämpfen überdestillirt) wird der Inhalt der Vorlage in ein Glas gegossen, titrirte unterschwefligsaure Natiumlösung bis zur Entfärbung hinzugefügt und, nachdem man etwas Stärkekleister zugegossen, mit Jodlösung zurücktitrirt (wie bei der Bestimmung des Jods).

Anhang. Die beschriebene Methode kann zur Analyse aller der Verbindungen angewendet werden, die beim Kochen mit Salzsäure Chlor entwickeln; hierher gehören die Superoxyde, einige Oxyde (Nickeloxyd, Kobaltoxyd) und mehrere Säuren (Chromsäure u. a.). Das Verfahren ist dasselbe wie im vorhergehenden Falle (s. V. Abtheilung, Beispiele). Man bestimmt die Menge des Jods, erfährt aus ihr die Menge des entwickelten Chlors und infolge dessen auch die Menge der Sauerstoffverbindungen. Wir fügen für einige Körper die Gleichungen hinzu, nach denen die Berechnung erfolgt; die Bestimmung des zweifach-chromsauren Kaliums (Bestimmung der Chromsäure) $3Cl = CrO_3$ erfolgt nach der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 6Cl + Cr_2Cl_6 + 2KCl + 7H_2O$$

Die Bestimmung des Mangansuperoxydes, $2Cl = MnO_2$, nach der Gleichung:

$$MnO_2 + 4HCl = 2Cl + MnCl_2 + 2H_2O$$

Als Verallgemeinerung dieser Methode weisen wir auf die Möglichkeit der Analyse aller der Verbindungen hin, die durch Chlor oxydirt werden oder sich mit ihm verbinden. So benutzen wir sie bei der Trennung von Eisenoxydul und Oxyd, s. § 56 b, und der der arsenigen Säure, § 85. Bei diesen Versuchen geht man von einer bestimmten gewogenen Menge Chlor aus. Man stellt diese dar, indem man reines zweifachchromsaures Kalium abwägt (aus dem Vorhergehenden kennen wir die Menge des demselben entsprechenden Chlors), dasselbe bei Gegenwart der zu analysirenden Substanz mit Salzsäure kocht und ganz dieselbe Methode wie im vorhergehenden Falle befolgt. Die Menge des abgeschiedenen Jods wird bestimmt; sie entspricht nicht der ganzen Menge, sondern nur dem überschüssigen, freien, nicht zur Oxydation verbrauchten Chlor. Das durch Berechnung gefundene Deficit entspricht der Menge der früheren Verbindung. Bei der Bestimmung des Eisenoxy-

dules ist $Cl = Fe$, bei der arsenigen Säure $4Cl = As_2O_3$, nach der Gleichung:

$$2FeCl_2 + Cl_2 = Fe_2Cl_6; \quad As_2O_3 + 2H_2O + Cl_4 = As_2O_5 + 4HCl$$

Mit dieser Art von Reactionen kann die Analyse einer sehr grossen Anzahl von Verbindungen ausgeführt werden.

III. **Trennung der Halogene.** Directe Trennungsmethoden gibt es nur für Jod; Chlor wird bei Gegenwart von Brom, und auch von Jod, gewöhnlich auf indirectem Wege bestimmt.

Trennung des Jodes. 1. Als *Palladiumjodür.* Nachdem man in einer Portion die Summe von Chlor und Jod (durch Fällen mit salpetersaurem Silber nach § 115, I) bestimmt hat, fällt man in einer anderen Portion das Jod mit Palladiumchlorür nach § 115, I. Wenn man die Menge des Jods kennt, findet man das Chlor aus der Differenz. Bei geringen Mengen von Jod ist es vortheilhaft, dasselbe durch Eindampfen zur Trockne bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium und Ausziehen mit Alkohol zu concentriren. Die alkoholische Lösung dampft man (unter Zusatz von einigen Tropfen Aetznatron) zur Trockne und bestimmt in dem wässrigen Auszuge des Rückstandes das Jod. Wenn alle drei Halogene zugegen sind, fällt man, nachdem man das Jod mit Palladiumchlorür abgeschieden hat, im Filtrate den Ueberschuss des Palladiums mit Schwefelwasserstoff und bestimmt, nachdem man letzteren mit schwefelsaurem Eisenoxyd zerstört hat (s. weiter unten), das Brom (indirecte Bestimmung). Zur Bestimmung des Chlors fällt man in einer anderen Portion alle drei Halogene mit salpetersaurem Silber und findet, nachdem man die Summe aller dreier bestimmt hat, durch Abzug des Jod- und Bromsilbers die Menge des Chlorsilbers. Die Methoden der Trennung des Jodes mit Stickstoffoxyden, oder mit Chlor bei Gegenwart von Chloroform, und die volumetrische Bestimmung nach § 115, II sind umständlicher.

2. Als *Jodthallium.* Die Lösung der Halogenverbindungen der Alkalimetalle, die neutral und verdünnt sein muss, wird mit einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Thalliumoxyd gefällt, welches man tropfenweise (am bequemsten aus einer Bürette), so lange ein gelber Niederschlag gebildet wird, zufügt. Das Auftreten eines weissen Niederschlages, der sich beim Umrühren löst, ist der Moment, wo man aufhören muss, zufliessen zu lassen. Nachdem man hat stehen lassen (8 Stunden) filtrirt man durch ein gewogenes Filter und wäscht mit möglichst wenig Wasser aus. Das Trocknen geschieht bei 100° (Hübner). Die Bestimmung des Chlors und Broms geschieht wie oben.

Indirecte Bestimmungen. Chlor von Brom, Chlor von Jod. Die Theorie dieser Bestimmung ist in § 3 und § 19 angegeben. Wir wenden die Methode nur dann an (s. § 19), wenn die Mengen des Chlors und Broms, oder Chlors und Jods, ziemlich gleich sind. Nachdem man mit salpetersaurem Siber nach § 115, I gefällt hat, erfährt man die Summe der Halogene. Nachdem man einen Theil des Niederschlages (durch Schmelzen und Ausgiessen aus dem Tiegel) weggenommen und in eine vorher gewogene Kugelröhre gebracht hat, behandelt man mit trocknem Chlor oder trocknem Wasserstoff bis zu constantem Gewicht der Röhre. Ersteren Falles erhält man Chlorsilber (Abscheidung von Brom oder Jod ist Verlust im Gewicht); im zweiten Falle wird Silber reducirt. Die nach dem Behandeln mit Chlor gefundene Gewichtsdifferenz — Verlust a — steht in demselben Verhältniss zu dem Gewicht des Brom- oder Jodsilbers, in dem die Differenz der Moleculargewichte des

Brom- und Chlorsilbers (188 — 143,5 = 44,5), des Jod- und Chlorsilbers (235 — 143,5 = 91,5), zum Moleculargewicht des Bromsilbers (188) oder des Jodsilbers (235) steht

$$44,5 : 188 = a : x \qquad x = a \times 4,2247$$
$$91,5 : 235 = a : y \qquad y = a \times 2,568.$$

Auf diese Weise ist das Gewicht des Bromsilbers = a × 4,2247, das Gewicht des Jodsilbers = a × 2,568. Wir fügen hinzu, dass, weil man zu dem Versuche nur einen Theil des Niederschlages genommen hat, man den Verlust auf den ganzen Niederschlag berechnen muss. Wenn man die Menge des Brom- oder Jodsilbers kennt und dieselbe von der Summe der anfangs erhaltenen Salze abzieht, findet man das Gewicht des Chlorsilbers. Aus den Silbersalzen berechnet man dann die Menge der Halogene. Wir erwähnen noch, dass die Methode genau ist, wenn der Verlust a sehr gross ist, d. h. bei annähernd gleichen Mengen von Chlor und Brom oder Jod. — Wenn man mit Wasserstoff reducirt (s. weiter oben), berechnet man das erhaltene Silber auf Chlorsilber und findet aus der Vergleichung mit der erhaltenen vorläufigen Summe dieselbe Differenz, wie im vorhergehenden Falle, und berechnet dieselbe ebenso. — Um die Methode für alle Fälle anwendbar zu machen, z. B. auch wenn die Menge des Broms im Verhältniss zu der des Chlors gering ist, benutzt man die Methode der unvollständigen Fällung (Fehling). Nachdem man die Summe der Halogene durch Fällen mit salpetersaurem Silber bestimmt hat, fällt man in einer anderen Portion nicht vollkommen mit salpetersaurem Silber (je nach der Menge des Broms fügt man $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{60}$ der zum vollständigen Fällen nöthigen Menge salpetersaures Silber hinzu) und lässt den Niederschlag, indem man ihn mehrmals umrührt, einige Stunden stehen. Alles Brom (oder Jod) findet sich dann im Niederschlage, da das ursprünglich ausgefällte Chlorsilber bei der Einwirkung von Brom- (oder Jod-) Kalium in Brom- (oder Jod-) Silber übergeht. Nachdem man das Gewicht desselben bestimmt hat, behandelt man mit Chlor wie im vorhergehenden Falle. Aus dem erhaltenen Gewichtsverluste findet man, wenn man denselben auf den Gesammtniederschlag bezieht, durch Berechnung, wie im vorhergehenden Falle die Menge des Brom- (oder Jod-) silbers. Wenn man diese von der bei der ersten Methode erhaltenen Summe der Salze abzieht, erfährt man die Menge des Chlorsilbers und folglich auch die der Halogene.

Die Trennung des Chlors, Jods und Broms kann auch durch indirecte Bestimmung erfolgen. Die zu analysirende Substanz theilt man in drei Portionen: alle drei fällt man vollständig mit salpetersaurem Silber und wäscht aus. Den ersten Niederschlag trocknet und bestimmt man wie gewöhnlich, den zweiten behandelt man mit einer Lösung von Bromkalium — die Lösung muss verdünnt sein, die Einwirkung geschieht in der Kälte während 10 Stunden, den dritten behandelt man ebenso mit Jodkalium. Im zweiten Niederschlage ist kein Chlorsilber, im dritten nur Jodsilber. Die Niederschläge werden getrocknet und gewogen. Wir erhalten drei Gleichungen zur Lösung dreier Unbekannten. Wir nehmen den einfachsten Fall, dass die Halogene in äquivalenten Mengen zugegen sind, an

$$AgCl + AgBr + AgJ = a \ (1)$$
$$2AgBr + AgJ = b \ (2)$$
$$3AgJ = c \ (3)$$

Die Differenz b − a ergibt die Menge des Chlorsilbers nach der Gleichung

$$44,5 : 143,5 = b - a : x \qquad x = (b - a) \times 3,2247.$$

Die Differenz c—b ergibt die Menge des Bromsilbers im Niederschlage (2), aber nicht in der ursprünglichen Verbindung nach der Gleichung

$$47 : 188 = c-b : x \qquad x = (c-b) \times 4.$$

Die Lösung dieser Gleichung ist zur Kenntniss der Menge des Jodsilbers im Niederschlage (2) nöthig. Wenn man die erhaltene Menge $(c-b) \times 4$ von b abzieht, erhält man das Gewicht des Jodsilbers, d. h. des Jods in der Verbindung. Wir erhielten so das Gewicht des Chlorsilbers (oder Chlors) und das Gewicht des Jodsilbers (oder Jods) und indem wir die Säuren derselben von a abziehen, die Menge des Bromsilbers (Broms).

Die Sauerstoffsäuren der Halogene.

§ 116. Die Halogene, besonders das Chlor, geben eine grosse Anzahl von Sauerstoffsäuren. Die Säuren des Chlors werden durch Einwirkung von Chlor auf Metalloxyde (der Alkalien und der II. Gruppe) gebildet. Je nach den Bedingungen der Reaction werden unterchlorigsaure Salze (Bleichsalze), z. B. $CaClO$ oder chlorsaure Salze, z. B. $KClO_3$ (Bertholet'sches Salz) gebildet. Die übrigen Säuren des Chlors werden aus den chlorsauren Salzen theils durch Reduction, z. B. die chlorige Säure, $HClO_2$, theils durch Oxydation, z. B. die Ueberchlorsäure, $HClO_4$, gebildet. Die Säuren besitzen in vielen Stücken ähnliche Eigenschaften; ihre Salze werden beim Erhitzen in Sauerstoff und Chlormetall zersetzt (Anwendung zu Oxydationsreactionen auf trocknem Wege). Bei der Einwirkung von Salzsäure wird Chlor entwickelt (Oxydationsreactionen auf nassem Wege). Letztere Art von Reactionen wird auch zu ihrer Entdeckung angewendet: die Reactionen sind mit den beim Chlor aufgeführten ähnlich. Reductionsmittel führen sie vollständig in Chlormetalle über.

Unterchlorige Säure, $HClO$.

Das Anhydrid derselben, Cl_2O, ist ein grüngelbes Gas; die unterchlorige Säure ist nur in verdünnter Lösung bekannt. Die Salze derselben heissen Bleichsalze (gewöhnlich sind dies Gemische mit Chlormetallen) und finden sich häufig z. B.: Bleichkalk, Javelle'sche Lauge (Natriumsalz). Ihre Bildung wurde bereits weiter oben angegeben (wenn Chlor auf Metalloxyde einwirkt): sie werden leicht, besonders beim Kochen ihrer Lösung zersetzt. Mit Säuren geben sie Chlor, seltener Unterchlorigsäureanhydrid.

Die Reactionen der unterchlorigsauren Salze bestehen in durch dieselben erzeugten Oxydationsreactionen (s. Chlor, § 111). Sowohl Lakmus- als auch eine Indigolösung werden durch die Bleich-

salze entfärbt, zumal wenn gleichzeitig Schwefelsäure oder irgend eine andere Säure zugegen ist. Die Oxydation der Eisenoxydulsalze, oder die Ausscheidung von Jod, kann zu ihrer Aufsuchung wie beim Chlor angewendet werden, s. § 111. Auch die Reactionen der Bildung von Superoxyden, z. B. von Bleisuperoxyd, Nickeloxyd u. a. (s. § 62). Salpetersaures Silber gibt einen Niederschlag von Chlorsilber: Das ursprünglich gebildete Silbersalz wird zersetzt

$$3AgClO = AgClO_3 + 2AgCl$$

Bei der Einwirkung von metallischem Quecksilber entseht rothgelbes Quecksilberoxychlorid (Unterschied von Chlor, welches Calomel, Hg_2Cl_2 gibt). Die unterchlorigsauren Salze geben hierbei Quecksilberoxyd.

Chlorsäure, $HClO_3$.

Dieselbe ist nur in wässriger Lösung bekannt. Ihre Lösung ist ein kräftiges Oxydationsmittel (sie bleicht); beim Erwärmen wird sie zersetzt

$$3HClO_3 = HClO_4 + 2Cl + 4O + H_2O$$

Salzsäure entwickelt bei der Einwirkung auf dieselbe Chlor (Unterchlorigsäureanhydrid und andere Verbindungen je nach den Bedingungen)

$$HClO_3 + 5HCl = 6Cl + 3H_2O$$

Reducirende Substanzen in saurer Lösung führen sie in Chlorwasserstoff über. Jene Zersetzung erleiden auch die Salze der Chlorsäure, z. B. das chlorsaure Kalium: die Zersetzung nach der ersten Gleichung erfolgt bei der Einwirkung hoher Temperatur, nach der zweiten bei der Einwirkung von Salzsäure. Ihre Anwendung zu Oxydationsreactionen ist verständlich (s. bei den Metallen der III. Gruppe §§ 40 u. 50, V. Gruppe § 90). Besonders energisch geht die Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salpetersäure (s. § 40, auch § 120) von Statten. Die Bildung der chlorsauren Salze ist zu Anfang des Paragraphen angegeben.

Die Reactionen der chlorsauren Salze bestehen in Oxydationsreactionen, die durch Ausscheidung von Chlor (seltener der Chlorsäure selbst) bewerkstelligt werden. Die chlorsauren Salze werden nicht durch Chlorbaryum oder salpetersaures Silber gefällt. — Eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung eines chlorsauren Salzes entfärbt Indigo infolge der Entwicklung von Chlor.

Wenn man ein trockenes Salz in eine an einem Ende ausgezogene Glasröhre legt und oberhalb desselben einige Stückchen Kohle bringt, so verbrennt dieselbe beim Erwärmen des Salzes bis zum Schmelzen in dem gebildeten Sauerstoffe mit glänzend weissem Lichte.

Wenn man etwas von einem Salze mit Cyankalium gemischt auf einem Platinblech erhitzt, erfolgt eine starke Explosion (der Versuch darf nur mit ganz geringen Mengen angestellt werden).

Einige Oxydationsreactionen (z. B. des Chromoxydes) können ebenfalls als Reactionen auf chlorsaure Salze dienen.

Die trocknen Salze geben bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Färbung (der Versuch muss mit ganz geringen Mengen angestellt werden, sonst tritt Explosion ein); hierbei wird ein grüngelbes Gas, ClO_2, mit characteristischem Geruch, der an Chlor erinnert, entwickelt:

$$3KClO_3 + H_2SO_4 = 2ClO_2 + KClO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Jodsäure, HJO_3.

Die Jodsäure, HJO_3, wird durch Oxydation von Jod mit Salpetersäure oder durch Erwärmen desselben mit chlorsaurem Kalium erhalten. In Wasser ist sie löslich und zerfällt leicht in Jod und Sauerstoff. Bei der Einwirkung von Salzsäure wird Cl (und Chlorjod) gebildet.

Die Reactionen bestehen entweder in der Darstellung unlöslicher Salze oder in der Ausscheidung von Jod. — *Unlösliche Salze. Das Baryumsalz* ist ein weisser, in Salpetersäure löslicher Niederschlag. *Das Silbersalz* ist ein krystallinischer weisser, in Ammoniak löslicher, in Salpetersäure schwer löslicher Niederschlag. *Reactionen der Abscheidung von Jod.* Schwefelwasserstoff zersetzt die Jodsäure, Jod und Schwefel wird ausgeschieden (die Flüssigkeit wird braun) und Wasser gebildet

$$HJO_3 + 5H_2S = J_2 + S_5 + 6H_2O$$

Das ausgeschiedene Jod geht bei der weiteren Einwirkung des Schwefelwasserstoffes in Jodwasserstoff über (die Flüssigkeit wird entfärbt). Den angegebenen Merkmalen zufolge kann die Jodsäure beim systematischen Gange der Analyse (bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff) beobachtet werden. Viele andere Substanzen scheiden ebenfalls Jod aus, z. B. schweflige Säure, Jodwasserstoffsäure, Salzsäure u. a. Die Reactionen des freien Jods, s. § 113.

Quantitative Bestimmungen.

Unterchlorige Säure. Die Bestimmung derselben geschieht selten auf gewichtsanalytischem Wege (durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure und Fällen mit $AgNO_3$). Die zu betrachtenden Verbindungen (fast ausschliesslich Bleichkalk) sind hauptsächlich in der Technik wichtig. Die volumetrischen Methoden sind sehr zahlreich; man bezeichnet dieselben mit dem Namen Chlorometrie (für die Technik ist nur das Chlor, welches aus dem Chlorkalk abgeschieden werden kann, wichtig). Nachdem man das Chlor (durch Einwirkung von Salzsäure) abgeschieden hat, bestimmt man dasselbe mit den § 115, II angegebenen Reactionen. Bei der Analyse des Chlorkalks verreibt man denselben (10 Gr.) mit Wasser, spült in einen Literkolben und füllt bis zur Marke an. Zum Versuche selbst nimmt man, nachdem man den Kolben umgeschüttelt hat, eine abgemessene Menge der Flüssigkeit mitsammt dem Ungelösten. In der genommenen Portion wird das Chlor volumetrisch bestimmt. Nach der

Methode von Gay-Lussac oxydirt man eine abgewogene Menge arseniger Säure, mit der erwähnten Lösung; als Indicator dient dabei eine Lösung von Indigo in Schwefelsäure (dieselbe wird entfärbt). Nach der Methode von Otto geht man von einer bestimmten Menge Eisenoxydul aus (man wägt Claviersaitendraht ab und löst ihn in Salzsäure) und oxydirt dasselbe mit dem Chlorkalk — als Indicator dient hierbei rothes Blutlaugensalz. Schliesslich erwähnen wir noch eine, und zwar die bequemste Methode, von Bunsen, die auf die Bestimmung der aus Jodkalium (durch Chlor) bei Gegenwart von Salzsäure ausgeschiedenen Menge Jod (nach § 115. II) gegründet ist ($1J = 1Cl$).

Chlorsäure. Die Bestimmung kann gewichtsanalytisch (durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure, und Fällung mit salpetersaurem Silber) erfolgen, geschieht aber bequemer auf volumetrischen Wege, indem man die bei der Einwirkung auf Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure ausgeschiedene Menge Jod bestimmt. Die Berechnung erfolgt nach der Reaction ($6J = 1HClO_3$)

$$KClO_3 + 6KJ + 6HCl = 6J + 7KCl + 3H_2O$$

Die Trennung von Chlormetallen geschieht, indem man die Gesammtmenge des Chlors durch Fällung als Chlorsilber nach § 115, I bestimmt, nachdem man vorher das chlorsaure Salz durch Glühen in Chlormetall verwandelt hat; in einer anderen Portion bestimmt man die Menge des chlorsauren Salzes volumetrisch. Die Menge des Chlormetalls berechnet sich aus diesen zwei Gegebenen.

Jodsäure. Die Bestimmung derselben erfolgt volumetrisch durch Einwirkung von rauchender Salzsäure (die Manipulation, s. § 115, II, Anmerkung 1.; das freiwerdende Chlor wird in eine Jodkaliumlösung geleitet und das Jod nach § 115, II bestimmt. Man kann direct auf Jodkalium bei Gegenwart von Schwefelsäure einwirken und das ausgeschiedene Jod bestimmen, $4Cl = 1HJO_3$ nach der Reaction

$$HJO_3 + 5HCl = JCl + 4Cl + 3H_2O$$

Fluor.

$Fl = 19.$

Fluorwasserstoff (Fluormetalle).

§ 117. Fluor ist nicht in freiem Zustande bekannt, sondern nur in Verbindung mit Wasserstoff und mit Metallen (Fluormetalle). — Sauerstoffsäuren (analog den Säuren des Chlors) sind nicht bekannt.

In der Natur findet sich das Fluor hauptsächlich als Fluorcalcium, Flussspath; seltener findet es sich als Kryolith, $Na_2Al_2Fl_8$.

Fluorwasserstoff bildet eine farblose, rauchende, bei 20⁰ siedende Flüssigkeit, die sich mit Wasser leicht verbindet. Die wässrige Lösung, Fluorwasserstoff- oder Flusssäure [1]), färbt ein mit einer Campecheholzabkochung getränktes Papier gelb. Die Fluorwasser-

[1]) Die Fluorwasserstoffsäure ist giftig; ihre Lösung verursacht schwer heilende Wunden.

stoffsäure löst mit Ausschluss des Goldes und Platins fast alle Metalle unter Wasserstoffentwicklung auf. In derselben lösen sich auch unter Bildung von Fluorverbindungen viele Sauerstoffsäuren, z. B. Kieselsäure, Titansäure u. a. (hierher gehört die Anwendung der Flusssäure zu der Analyse der Mineralien, die Niob, Tantal u. a. enthalten, s. § 68 u. f.); besonders characteristisch ist die Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure (s. weiter unten). Die Fluorverbindungen der Alkalimetalle sind löslich, die übrigen (mit Ausschluss von Fe_2Fl_6, $SnFl_4$, $HgFl_2$ und $AgFl$) sind unlöslich. Beim Glühen werden sie nicht verändert (einige sind aber hierbei flüchtig — die Verbindungen mit den Metalloïden sind alle flüchtig). Von den Alkalimetallen sind auch sogenannte saure Salze, z. B. $KHFl_2$, bekannt (ihre Anwendung zur Analyse s. § 68) und denselben analog zahlreiche Doppelverbindungen der Fluormetalle. Schwefelsäure entwickelt aus Fluormetallen Fluorwasserstoff.

Die Reactionen der Fluormetalle bestehen in der Bildung unlöslicher Fluormetalle und in der characteristischen Reaction auf Kieselsäure.

Unlösliche Fluormetalle. Von den vielen hierher gehörigen Verbindungen wählen wir einige aus. Die Ueberführung derselben in lösliche Fluormetalle geschieht auch hier durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium (ausser den Verbindungen der Metalle der II. Gruppe, welche dabei nicht zersetzt werden).

Fluorcalcium, $CaFl_2$. Chlorcalcium gibt in einer Lösung von Fluorkalium keinen augenblicklich sichtbaren Niederschlag, in der That wird aber ein gallertartiger (fast durchsichtiger) Niederschlag gebildet. Zufügen von Ammoniak beschleunigt das Absetzen desselben. Fluorcalcium ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure oder Salpetersäure ist es, aber schwer, löslich; aus dieser Lösung wird es unvollständig oder gar nicht durch Ammoniak wieder ausgefällt.

Fluorbaryum, $BaFl_2$. Chlorbaryum gibt einen voluminösen weissen Niederschlag, der in Wasser fast ganz unlöslich und in Salzsäure oder Salpetersäure schwer löslich ist; aus dieser Lösung wird es nicht vollständig oder gar nicht durch Ammoniak wieder ausgefällt.

Einwirkung auf Kieselsäure. Fluorwasserstoff bildet bei der Einwirkung auf Kieselsäure Fluorsilicium:

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O$$

Die Reaction geht auch mit Flusssäure: oder, wie es gewöhnlich gemacht wird, wenn man Fluormetalle mit Schwefelsäure erwärmt. Die qualitative Reaction wird verschieden bewerkstelligt, zur Aufsuchung des Fluors benutzt man das Aetzen des Glases. Quantitativ wird sie zur Analyse der Silicate benutzt (s. Silicium).

1. Das pulverisirte Fluormetall wird in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, der Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt und nur ganz gering erwärmt. Da auch die Schwefelsäuredämpfe manche Glassorten ätzen, ist es besser, zu dem Versuche schwer schmelzbares, böhmisches Glas zu nehmen. Der Fluorwasserstoff ätzt, wenn er entwickelt wird, das Glas, aus der Kieselsäure des Glases wird Fluorsilicium gebildet. Die Reaction wird noch empfindlicher, wenn man das Glas mit Wachs überzieht (mit einer Lösung von Wachs in Terpentinöl) und in das Wachs mit Hilfe einer Nadel irgend eine Zeichnung gravirt und dann ganz wie oben angegeben verfährt. Nach Beendigung der Reaction wird, wenn man das Wachs durch Erwärmen des Glases und Abwischen entfernt, die eingegrabene Zeichnung sichtbar.

2. Der beschriebene Versuch gelingt nicht mit Fluormetallen, welche Kieselsäure enthalten (oder mit einem Gemisch beider), weil durch Einwirkung der Schwefelsäure in diesem Falle nicht Fluorwasserstoff, sondern Fluorsilicium gebildet wird. Man muss deshalb in diesem Falle die Eigenschaften des Fluorsiliciums zum Nachweise benutzen. Bei Gegenwart von Kieselsäure erwärmt man das Fluormetall in einem mit einem Pfropfen, der eine Gasleitungsröhre enthält, verschlossenen Probirglase mit concentrirter Schwefelsäure und Glas (oder ohne Glas, wenn die Substanz schon Kieselsäure enthält). Das entwickelte Fluorsilicium raucht an der Luft, beim Einleiten in Wasser wird ein amorpher weisser Niederschlag von Kieselsäure gebildet und in der Lösung ist Kieselfluorwasserstoffsäure

$$3 Si Fl_4 + 2 H_2 O = 2 Si H_2 Fl_6 + Si O_2$$

Wenn man sich mit dem gebildeten Niederschlage nicht begnügt, dampft man behufs Controlversuch die Lösung, nachdem man die Kieselsäure abfiltrirt und mit Soda neutralisirt hat, zur Trockne und prüft den Rückstand nach 1. — Silicate, die durch Schwefelsäure nicht zersetzt werden, schmilzt man mit kohlensaurem Natrium-Kalium, löst die Schmelze in Wasser, sättigt mit Salzsäure und fällt mit Chlorcalcium. Mit dem erhaltenen Niederschlage von Fluorcalcium stellt man den Versuch an.

Beide beschriebenen Versuche kann man auch etwas anders anstellen. In eine an beiden Enden offene Glasröhre bringt man eine aus Platinblech geformte Rinne; auf die Rinne legt man die zu untersuchende Substanz, die mit einem Pulver aus Phosphorsalz und Kohle gemischt ist (man schmilzt Phosphorsalz und Kohle und zerreibt dieselbe), erhitzt mit dem Löthrohr und lässt die durch die Hitze erzeugten Producte durch die Röhre hindurchstreichen. Der entwickelte Fluorwasserstoff kennzeichnet sich durch den Geruch und durch die Reaction auf Fernambuk-Papier; ausserdem wird das Glas der Röhre geätzt. Bei Gegenwart von Kieselsäure erkennt man das entwickelte Fluorsilicum an der Reaction auf Fernambukpapier (welches auch durch dieses gelb wird) und an der Ablagerung von Kieselsäure in der Röhre.

Kieselfluorwasserstoffsäure, SiH_2Fl_6.

Die Bildung dieser Säure aus Fluorsilicium wurde bereits weiter oben angeführt; sie ist nur in Lösung bekannt; beim Eindampfen zersetzt sie sich in Fluorsilicium und Fluorwasserstoff. Besonders leicht sowohl als freie Säure als auch gebunden in Salzen, geht ihre Zersetzung bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure von Statten. Diese Reactionen dienen zur Entdeckung der Kieselfluorwasserstoffsäure. Ihre Salze sind grösstentheils in Wasser unlöslich und werden beim Glühen in Fluormetall und Fluorsilicium zersetzt. Von den Salzen sind als Reactionen die Alkalisalze K_2SiFl_6 und Na_2SiFl_6 characteristisch, s. § 13. Ammoniak fällt das Hydrat der Kieselsäure. Kieselfluorwasserstoffsaures Baryum ist ebenfalls wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren characteristisch (s. § 24).

Quantitative Bestimmung und Trennung.

Fluor wird ausschliesslich als Fluorcalcium bestimmt. Saure Lösungen werden auch bei der Bestimmung der Flusssäure mit überschüssigem kohlensaurem Natrium neutralisirt. Wenn hierbei ein Niederschlag gebildet wird, filtrirt man denselben ab (doch muss man sich überzeugen, ob derselbe nicht Fluor enthält). Nachdem man mit Chlorcalcium ausgefällt hat, lässt man den Niederschlag absetzen, wäscht durch Decantation, dann auf dem Filter mit kochendem Wasser, trocknet und glüht ihn in einem Platintiegel. Zur Entfernung des kohlensauren Kalkes behan deltman den Niederschlag (im Platintiegel oder in einer Porzellanschale) mit Essigsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und behandelt mit Wasser. Das sich abgesetzt habende Fluorcalcium wird nach dem Filtriren und Auswaschen geglüht und gewogen. Neutrale Lösungen werden direct mit Chlorcalcium (in einer Platinschale) gefällt, gekocht und absetzen gelassen. Man wäscht erst durch Decantation u. s. w. Unlösliche Fluormetalle, die wasserfrei sind, erwärmt man mit concentrirter Schwefelsäure, glüht und wägt. Der Fluorwasserstoff wird hierbei aus dem Verlust bestimmt, indem man das Metall aus dem gebildeten schwefelsaurem Salze, wenn dieses beim Glühen nicht zersetzt wird, berechnet. Wenn das Salz zersetzt wird, muss man im Rückstande das Metall bestimmen und hierauf erst das Fluor berechnen. Wasserhaltige Verbindungen werden ebenso analysirt. In diesem Falle entspricht aber der Verlust dem Fluorwasserstoff und dem Wasser. Es ist deshalb noch eine Wasserbestimmung nothwendig. Man bestimmt dasselbe in einer neuen Probe durch Glühen. Wenn hierbei Verflüchtigung irgend einer anderen Säure stattfindet, mischt man (behufs Bestimmung des Wassers) die Substanz mit überschüssigem Bleioxyd und glüht. Der Versuch wird in einer kleinen gewogenen Retorte angestellt. Wenn man die Menge des Wassers kennt, findet man aus der Differenz (mit dem ersten Versuche) die Menge des Fluors (s. Silicium).

Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Salze werden am besten durch Behandeln mit heisser concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel analysirt; aus der Menge des als schwefelsaures Salz zurückbleibenden Metalles berechnet man die Menge der Kieselfluorwasserstoffsäure. Die Bestimmung des Wassers in wasserhaltigen Salzen geschieht gerade so wie beim Fluor. Freie Kieselfluorwasserstoffsäure wird durch Fällen mit Chlorkalium in alkoholischer Lösung (gleiches Volumen Alkohol)

bestimmt. Das Kieselfluorkalium wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und bei 100° getrocknet; seine Formel ist K_2SiFl_6.

II. **Trennung.** Fluor wird von den Halogenen durch Fällen mit salpetersaurem Calcium getrennt, die Halogene befinden sich im Filtrate.

Schwefel.

S = 32.

§ 118. Schwefel findet sich in mehreren Modificationen; krystallinisch oder amorph. Der krystallinische Schwefel ist dimorph: der natürliche Schwefel findet sich in rhombischen Octaëdern und ebenso krystallisirt er auch aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff. Der geschmolzene Schwefel krystallisirt beim Abkühlen in klinorhombischen Prismen und geht unter verschiedenen Bedingungen in die rhombische Modification über. Der Schwefel schmilzt bei 145°,5 und siedet bei 440°. — Der amorphe Schwefel bildet mehrere Varietäten; einige von ihnen werden durch schnelles Abkühlen des geschmolzenen und auf 260° erhitzten Schwefels gebildet. Bei der Abscheidung aus einigen chemischen Verbindungen wird amorpher Schwefel ausgefällt. Krystallisirter Schwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff; amorpher Schwefel ist (mit Ausnahme einiger Varietäten) in demselben unlöslich. Viele andere Substanzen lösen ebenfalls Schwefel, führen ihn aber in verschiedene Verbindungen über, z. B. Aetzkali, unterschwefligsaure Salze u. a. An der Luft entzündet verbrennt der Schwefel mit bläulicher Flamme und verbreitet den characteristischen Geruch nach Schwefligsäureanhydrid. Letzteres Merkmal wird mehrfach zur Entdeckung des Schwefels benutzt. Oxydirende Substanzen führen ihn in Schwefelsäure über (die Bedingungen s. weiter unten bei den Schwefelmetallen). — Der Schwefel gibt hauptsächlich folgende Verbindungen: Schwefelwasserstoff und Schwefelmetalle, Schwefelsäure, viele andere Säuren, deren Salze und Derivate.

Der Schwefel findet sich in der Natur als solcher und in Verbindung mit Metallen (Kiese, Glanze, Blenden). Von den Sauerstoffverbindungen findet sich das schwefelsaure Calcium (Gyps, Anhydrid) besonders häufig. Im Folgenden wird die Analyse dieser Verbindungen besprochen werden.

Schwefelwasserstoff (Schwefelmetalle).

Der Schwefelwasserstoff ist ein Gas von unangenehmen Geruch (nach faulen Eiern); entzündet, brennt er an der Luft und zerfällt dabei in schweflige Säure und Wasser. Er wird durch Einwirkung von Säuren auf Schwefelmetalle (gewöhnlich auf Schwefeleisen) ge-

bildet. Schwefelwasserstoff ist in Wasser löslich. Der gasförmige Schwefelwasserstoff und seine Lösung in Wasser ist nicht beständig: an der Luft wird aus dieser Lösung Schwefel abgeschieden.

Die Ausscheidung von Schwefel bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff dient als qualitatives Kennzeichen der Eisenoxydsalze (s. § 42) und der Chromsäure, (der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes wird bei diesen Reactionen zu Wasser oxydirt, oder verbindet sich mit Chlor u. dergl.). Ebenso wirken auf Schwefelwasserstoff Salpeter- und schweflige Säure; die Halogene scheiden gleichfalls Schwefel aus und gehen in Halogenwasserstoffsäuren über.

Die Schwefelmetalle werden direct durch Einwirkung von Schwefel bei hoher Temperatur auf die Metalle, ihre Oxyde und kohlensauren Salze gebildet (s. Methode von Rose, § 54). Durch Einwirkung von Kohle bei hoher Temperatur auf die schwefelsauren Salze der Alkalimetalle und auf Salze anderer Säuren des Schwefels werden Schwefelmetalle erhalten: die Salze der schweren Metalle gehen beim Schmelzen mit Soda und Kohle in Schwefelnatrium über (s. weiter unten die Anwendung dieser Reaction zum qualitativen Nachweise des Schwefels). Schliesslich dient auch, wie bereits bekannt, die wichtige Reaction des Schwefelwasserstoffes auf Metallsalze zur Erhaltung von Hydraten der Schwefelmetalle.

Eigenschaften der Schwefelmetalle. Die Löslichkeit der Schwefelmetalle in Wasser und Säuren setzen wir als bekannt voraus, da auf sie die Klassification der Metalle der I. Abtheilung gegründet war. Die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle zeigen nicht selten grössere Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, als die künstlich dargestellten. Bleiglanz, Eisenkies u. a. sind z. B. in Säuren unlöslich. Die Schwefelmetalle der I. und II. Gruppe sind in Lösung unbeständig, an der Luft absorbiren sie Sauerstoff und gehen in mehrgeschwefelte Verbindungen über (andererseits werden unterschwefligsaure Salze gebildet). Kohlensäure zersetzt schon ihre Lösung. Die unlöslichen Schwefelmetalle gehen nach der allgemeinen Methode in Lösung — durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium (je nach dem Metall wird hierbei, wie bekannt, entweder ein kohlensaures Salz, oder das Metall selbst gebildet).

Die Schwefelmetalle sind für die Analyse so wichtig, dass wir noch einige Eigenschaften derselben erwähnen müssen. Besonders wichtig sind die Bedingungen des Ueberganges in Schwefelsäure. Die dazu gebrauchten Oxydationsmittel sind sehr verschieden, z. B. Einwirkung von Salpetersäure (s. § 90), Schmelzen mit Soda und Salpeter oder chlorsaurem Kalium (s. § 40, § 90). Wenn man Chlor zur Oxydation benutzt, wird der Versuch unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt: wir wandten bereits die Oxydation mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure (§ 50, § 90) oder noch besser mit Salpetersäure (s. § 40) an. Die Oxydation geht schlecht in alkalischer Lösung von Statten. Wir erwähnen schliesslich auch die Einwirkung von Chlorgas unter Erwärmen: hierbei wird Chlormetall gebildet und der Schwefel geht in Chlorschwefel, S_2Cl_2

(eine bei 138° siedende Flüssigkeit) über. Man bewerkstelligt diese Reaction in einer Kugelröhre, die mit einer Vorlage mit Aetzkali verbunden ist: der Chlorschwefel wird anfangs zu schwefliger Säure zersetzt, welche aber bei der Einwirkung des überschüssigen Chlors in Schwefelsäure übergeht (s. § 90). Noch bequemer ist für diese Reaction die Anwendung von Brom, welches entweder frei oder in salzsaurer Lösung angewendet wird. Diese Reactionen werden bei den quantitativen Bestimmungen eingehender beschrieben. Alle hier aufgeführten Reactionen dienen auch zur Analyse der natürlichen Schwefelverbindungen: der Kiese, Glanze, Blenden.

Reactionen des Schwefelwasserstoffes und der Schwefelmetalle. 1. *Freier Swefelwasserstoff* kennzeichnet sich durch seinen characteristischen Geruch. Genauer prüft man mit einem mit essigsaurem Blei oder salpetersaurem Silber befeuchteten Papiere: dasselbe wird infolge der gebildeten Schwefelmetalle geschwärzt. Ein mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium[1]) befeuchtetes (und vorher der Einwirkung von Ammoniakgas ausgesetztes) Papier wird purpurroth.

Zur Prüfung auf Spuren von Schwefelwasserstoffgas bringt man die zu untersuchende Substanz in einen Wasserstoffentwicklungsapparat. Der entzündete Wasserstoff gibt bei Spuren von Schwefelwasserstoff, wenn man in die Flamme eine Porzellanscheibe hält, an der Berührungsstelle der Flamme und des Porzellans eine characteristische blaue Färbung.

2. *Schwefelmetalle. Lösliche.* Die Entdeckung des Schwefels (Schwefelwasserstoffes) wird nach der vorhergehenden Methode bewerkstelligt. Durch Einwirkung von Säuren auf dieselben wird Schwefelwasserstoff frei, welchen man nach der oben angegebenen Reaction auf Papier oder auf die betreffenden Lösungen selbst einwirken lässt. Mehrfach-Schwefelverbindungen geben bei der Einwirkung von Säuren einen Niederschlag von Schwefel. Die Lösung des Schwefelmetalles prüft man mit dem Blei- oder Silbersalz, wobei schwarze Niederschläge von Schwefelmetallen erhalten werden. Bei Gegenwart von Alkalien und löslichen kohlensauren Salzen nimmt man zur Reaction eine Lösung von Bleioxyd in Aetzkali. Nitroprussidnatrium erzeugt, wenn man vorher Aetznatron zufügt, eine purpurrothe Färbung (ohne freies Alkali ist die Färbung violett oder blau).

3. *Unlösliche* Schwefelmetalle werden, wenn sie durch Säuren zersetzt werden, nach 1. geprüft. Schwer mit Säuren zersetzbare Schwefelmetalle entwickeln, wenn sie mit Salzsäure und pulverisirtem Eisen (ferrum alcoholisatum) behandelt werden, Schwefelwasser-

[1]) Nitroprussidnatrium, $Na_2Fe(NO)Cy_5$, ist eine Verbindung, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes Blutlaugensalz erhalten wird; die Einwirkung der Schwefelverbindungen ist noch nicht hinreichend studirt, um diese Reaction erklären zu können.

stoff (und Wasserstoff). Der Versuch wird in einem Kolben ausgeführt, der mit einem Pfropfen, um den ein mit Bleilösung getränktes Papier gewickelt ist, lose bedeckt wird. Besser ist es, unlösliche Schwefelmetalle in einem Porzellantiegel mit Aetzkali zu schmelzen. Die Schmelze wird auf ein blankes Silberblech (Münze) gethan und mit warmen Wasser befeuchtet. Es erscheint ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber. Die Lösung der Schmelze kann auch nach der vorgehenden Reaction untersucht werden. Als allgemeine Methode der Prüfung auf Schwefel kann man auch die Reaction der Bildung von Schwefelsäure bei der Oxydation benutzen. Die Substanz wird mit entwässerter Soda gemischt und so viel Salpeter zugefügt, dass, wenn die Masse geschmolzen wird, keine zu heftige Explosion eintritt. Man überzeugt sich durch einen Vorversuch. Das Gemisch bringt man in einen Platintiegel und glüht. Wenn die Oxydation beendet ist und man die Masse mit Wasser behandelt hat, prüft man in der wässrigen Lösung nach deren Neutralisation mit einem Alkali auf Schwefelsäure.

Schwefelmetalle in einem an beiden Seiten offenen Glasrohre, welches etwas geneigt gehalten wird, erhitzt, geben Schwefligsäureanhydrid, das an seinem Geruche oder sonstigen Eigenschaften (s. unten) erkannt werden kann.

Schwefelsäure und ihre Salze.

§ 119. Die Schwefelsäure, SH_2O_4, ist eine ölige Flüssigkeit, die bei 338° siedet. Beim Mischen mit Wasser wird Wärme frei; sie absorbirt Wasser aus feuchten Gasen (wird deshalb zur Trocknung angewendet). Viele organische Substanzen werden durch dieselbe verkohlt; diese Reaction wird oft von Entwicklung schwefliger Säure begleitet. Da die Schwefelsäure einen hohen Siedepunkt hat, verdrängt sie einen grossen Theil von Säuren (die leichter flüchtigen als sie) aus Salzen, z. B. aus chlorwasserstoffsauren, salpetersauren, essigsauren u. a. Da die schwefelsauren Salze in der Mehrzahl der Fälle bei hoher Temperatur beständig sind, so wird die angegebene Reaction oft bei der Analyse (quantitativen) angewendet. Concentrirte Schwefelsäure löst beim Erwärmen einen grossen Theil der Metalle. Diese Fähigkeit, mit vielen Metallen Salze zu geben, wird bei der Analyse zur Ueberführung vieler Oxyde in Lösung angewendet (s. bei der III. Gruppe der Metalle). Ein grosser Theil der schwefelsauren Salze ist in Wasser löslich, alle sind, mit Ausnahme des schwefelsauren Eisenoxydes, in Alkohol unlöslich. Die unlöslichen Salze der Schwefelsäure sind ihre characteristischen Reactionen; sie werden nach der allgemeinen Reaction — durch Schmelzen

mit kohlensaurem Natrium-Kalium in Lösung übergeführt (so geschieht die Analyse des Gypses, Schwerspaths und anderer natürlicher Verbindungen, s. § 31).

Reactionen der schwefelsauren Salze. *Unlösliche Salze. Schwefelsaures Baryum.* Chlorbaryum gibt einen weissen Niederschlag dieser Verbindung. Von den Eigenschaften desselben, die in § 22 und § 24 aufgeführt sind, erwähnen wir die wichtigsten: die Unlöslichkeit in Wasser und in verdünnten Säuren. Wir fügen hinzu, dass die Reaction in hinreichend mit Wasser verdünnten Lösungen vorgenommen werden muss, weil das Chlorbaryum in einer sauren Lösung einen Niederschlag von anderen Baryumsalzen geben kann. Aus concentrirter Salpeter- oder Salzsäure kann z. B. salpetersaures Baryum oder Chlorbaryum ausgefällt werden. Wenn man Wasser hinzufügt, werden beide gelöst (Unterschied von schwefelsaurem Baryum). Bei Gegenwart einer grösseren Menge der genannten Säuren ist es besser, dieselben durch Eindampfen zu entfernen und dann erst mit Chlorbaryum zu prüfen.

Schwefelsaures Blei wird bei der Fällung mit Bleisalzen erhalten. Die Eigenschaften desselben sind in § 81 beschrieben. In verdünnter Salpetersäure ist dieses Salz nicht löslich, in concentrirter Salzsäure löst es sich beim Kochen auf.

Behufs Aufsuchung der Schwefelsäure in unlöslichen Verbindungen führt man dieselben durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium (s. § 22) in Lösung über. Beim Schmelzen mit Soda und Kohle (oder auf der Kohle vor dem Löthröhre in der inneren Flamme) findet Reduction der Schwefelsäure und Bildung von Schwefelmetall statt. Die Schmelze gibt auf einem Silberblech, wenn sie mit Wasser befeuchtet wird, einen schwarzen Fleck (s. Schwefelwasserstoff). Die Reaction ist als Controlversuch der ersten Reaction bequem.

Die Schwefelmetalle und die schwefelsauren Salze unterscheidet man durch die Reaction mit Chlorbaryum und durch die Entwickelung von Schwefelwasserstoff beim Ansäuern von Schwefelmetallen.

Schweflige Säure und deren Salze.

Das Hydrat der Säure ist nicht bekannt. Schwefligsäureanhydrid, SO_2, ist ein Gas mit erstickendem Geruch; bei — 10° verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit. In Wasser ist es leicht löslich; die Lösung hat denselben Geruch und reagirt sauer (sie entfärbt ein mit Campecheholzabkochung getränktes Papier). Die Salze der schwefligen Säure haben die Formel R_2SO_3; Säuren scheiden aus ihnen Schwefligsäureanhydrid aus. Nur die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich leicht in Säure. Die schweflige Säure und ihre Salze sind kräftige Reductionsmittel, — viele dieser Reactionen werden weiter unten beschrieben. Einige wandten wir schon bei der Analyse an (Reduction des Eisenoxydes, § 43, der arsenigen

Säure, § 87 u. a.). Durch Einwirkung von Chlor und bei anderen Oxydationsreactionen gehen sie in schwefelsaure Salze über.

Reactionen der schwefligsauren Salze. Einige von den Reductionsreactionen sind characteristische qualitative Reactionen. Die Reduction ist zweiseitig: die schweflige Säure dient als Reductionsmittel (und geht dabei selbst in verschiedene Säuren des Schwefels über) oder sie wird andererseits zu Schwefelwasserstoff oder Schwefel reducirt. Die Salze derselben sind weniger characteristisch.

Das Baryumsalz, $BaSO_3$. Chlorbaryum gibt nur in neutralen Lösungen einen weissen Niederschlag, der in Säuren löslich ist (Unterschied von Schwefelsäure). Ebenso verhält sich das Bleisalz.

Reductionsreactionen. 1. Diejenigen, welche durch die schweflige Säure hervorgebracht werden, wurden bereits erwähnt. Als qualitative Reactionen werden die Reductionen der Chromsäure (§ 41), der Mangansäure, des Quecksilberchlorids zu Quecksilberchlorür, der Uebergang der Halogene in Halogenwasserstoffsäuren benutzt.

2. Die Reduction der schwefligen Säure selbst ist characteristischer. *Wasserstoff* verwandelt die schweflige Säure in Schwefelwasserstoff. Der Versuch wird in einem kleinen Apparate zur Entwicklung von Wasserstoff mit Zink und Salzsäure angestellt; ein mit Bleisalzlösung getränktes Papier wird geschwärzt

$$SO_2 + H_6 = H_2S + 2H_2O$$

Einfach-Chlorzinn fällt bei Gegenwart von Salzsäure nach einiger Zeit Schwefelzinn, SnS_2.

Schwefelwasserstoff scheidet aus schwefliger Säure Schwefel aus (es wird Pentathionssäure gebildet)

$$4SO_2 + 3H_2S = S_5H_2O_6 + 2S + 2H_2O$$

Unterschweflige Säure und Polythionsäuren.

Die Reactionen dieser Säuren erinnern in vielen Stücken an die Reactionen der schwefligen Säure. Im freien Zustande sind die Säuren nicht bekannt (einige sind in wässriger Lösung bekannt). Nach dem Baryumsalz gehört die unterschweflige Säure zu der ersten Gruppe der Säuren (s. § 132); das Salz derselben, BaS_2O_3, wird durch Chlorbaryum aus neutraler Lösung gefällt, ist in Wasser schwer, in Säuren aber leicht löslich. Die Baryumsalze der Polythionsäuren sind in Wasser leicht löslich. Salpetersaures Silber gibt in den Lösungen der Salze aller diesen Säuren einen weissen Niederschlag des Silbersalzes, der sich aber bald unter Bildung von Schwefelsilber zersetzt (in der Lösung ist dann Schwefelsäure). Die Zersetzung in Schwefel, schweflige oder Schwefelsäure (durch Einwirkung von Salzsäure auf diese Salze) characterisirt alle diese Säuren. Es ist klar, dass die mit diesen Verbindungen angestellten Reactionen Reductionsreactionen sind (die Benutzung der unterschwefligsauren Salze bei der Analyse, s. hauptsächlich § 115). Auf der anderen Seite gehört aber auch die Reduction mit Wasserstoff, die bei der schwefligen Säure aufgeführt wurde, mit hierher. Die Polythionsäuren unterscheiden sich durch die Löslichkeit der Baryumsalze von der unterschwefligen und schwefligen Säure. Die unterschweflige und die schweflige Säure werden durch Einwirkung von Salzsäure auf die unterschweflligsauren Salze (wobei Schwefel abgeschieden wird und Geruch nach schwefliger Säure auftritt) unterschieden. Durch die Einwirkung von salpetersaurem Silber und Kupfervitriol sind folgende Säuren, wenn sich nur eine von ihnen in Lösung befindet, leicht aufzu-

suchen; die unterschwefligsauren Salze bilden mit den genannten Reagentien keine Niederschläge; die Tetrathionsäure gibt einen gelben, sich schnell schwärzenden Niederschlag mit salpetersaurem Silber, gibt aber keinen Niederschlag mit Kupfervitriol; die Trithionsäure gibt beim Erwärmen mit beiden Reagentien schwarze Niederschläge. Wenn in der Lösung auch Schwefelmetalle zugegen sind, entfernt man dieselben vorher mit schwefelsaurem Zink als Schwefelzink.

Quantitative Bestimmung und Trennung.

§ 120. **Bestimmung des Schwefelwasserstoffes und des Schwefels in Schwefelmetallen.** Nach Mohr fällt man den Schwefelwasserstoff durch eine abgewogene Menge von arsenigsaurem Natrium im Ueberschusse und bestimmt den Ueberschuss des letzteren mit Jod nach § 115 (Anmerkung 1 f.). Das arsenigsaure Natrium wird in Gestalt einer titrirten Lösung, deren Titre mit Jod bestimmt wird, angewendet. Man fällt eine ausgemessene Menge derselben bei Gegenwart von Salzsäure mit einer gleichfalls gemessenen Menge von Schwefelwasserstoffwasser (welches man auf ca. 300 Ccm. verdünnt hat). Nachdem man von einem Theil der Flüssigkeit das Schwefelarsen abfiltrirt hat, bestimmt man mittelst Jod die überschüssige arsenige Säure und berechnet dieselbe auf die Gesammtmenge der Flüssigkeit. Die Menge des Schwefelwasserstoffes wird nach der Gleichung: $4J = 3H_2S$ gefunden. Wenn man eine sehr verdünnte Lösung hat (z. B. ein Mineralwasser), ist es besser, dieselbe direct mit Jod, in Jodkalium gelöst, zu titriren und als Indicator Stärkekleister zu benutzen. Diese Bestimmung wird nur bei Lösungen angewendet, die nicht mehr als 0,04% Schwefelwasserstoff enthalten. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefelwasserstoffes geschieht durch Fällen mit arseniger Säure (indem man das As_2S_3 nach § 99 bestimmt), und nach Methoden, die jetzt betrachtet werden sollen.

Sehwefelmetalle. Die Methoden, die auf die Fällung des Schwefels als Schwefelzink oder dreifach-Schwefelarsen gegründet sind, stehen den Methoden, die auf die Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure gegründet sind, in der Genauigkeit nach. Bei der Oxydation auf trocknem Wege werden die Schwefelmetalle (die beim Erwärmen keinen Schwefel verlieren) mit einem Glasstabe in einem Porzellan- oder Platintiegel mit 6 Thl. entwässertem kohlensaurem Natrium und 4 Thl. Salpeter gemischt. Der Glasstab wird durch Abreiben mit trocknem kohlensaurem Natrium gereinigt. Der Tiegel wird anfangs gelinde, schliesslich bis zum Schmelzen der Masse erhitzt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt und die Schwefelsäure bestimmt (das schwefelsaure Baryum muss gereinigt werden, s. weiter unten). Wenn das Schwefelmetall beim Erwärmen Schwefel verliert, schmilzt man dasselbe unter Beobachtung derselben Vorsichtsmassregeln mit 4 Thl. Na_2CO_3, 8 Thl. KNO_3 und 24 Thl. NaCl. Schmelzen mit chlorsaurem Kalium (und Salpeter) ist nicht so gut, da die Oxydation nicht vollständig ist (das chlorsaure Kalium wird zu schnell zersetzt), und da ein Wegschleudern der Masse stattfinden kann.

Oxydation mit Chlor. Der Versuch wird in einer Kugelröhre ausgeführt, die auf der einen Seite mit einem Chlorentwicklungsapparat, und auf der anderen Seite mit einer Vorlage, die Wasser enthält, verbunden wird (wenn die Substanz Antimon enthält, fügt man zu dem in

der Vorlage befindlichen Wasser Weinsäure). Man erwärmt die Kugel, wenn der ganze Apparat mit Chlor gefüllt ist und die Reaction, die in der Kälte begonnen hat, bereits beendigt ist. Der sich bei der Reaction bildende und mit in die Vorlage übergehende Chlorschwefel wird durch das überschüssige Chlor in Schwefel und Schwefelsäure zersetzt. Der Schwefel wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und die Schwefelsäure nach b. bestimmt (die Methode ist bei der Analyse vieler Schwefelmetalle anwendbar, s. IV. Abtheilung, Beispiele).

Oxydation auf nassem Wege. Mit rauchender Salpetersäure. Die Schwefelmetalle werden in kleinen, auf der einen Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen abgewogen, und in einem geräumigen Kolben, der mit einem Glaspfropfen bedeckt wird, gebracht. In dem Kolben befindet sich eine zur vollständigen Zersetzung hinreichende Menge von rauchender Salpetersäure. Wenn die Hauptreaction vorüber ist, schüttelt man den Inhalt des Kolbens um, und wenn hierbei keine neue Reaction eintritt, nimmt man den Pfropfen weg, spült ihn mit Salpetersäure ab und erwärmt den Kolben vorsichtig. Die Schwefelsäure wird auf gewöhnlichem Wege bestimmt. Wenn ein Theil des Schwefels ungelöst bleibt, fügt man zu dem Kolbeninhalte concentrirte Salzsäure und einige Stückchen chlorsaures Kalium, und erwärmt auf dem Wasserbade. Wenn auf diesem Wege die Oxydation nicht gelingt, filtrirt man den Schwefel auf ein gewogenes Filter und bestimmt das Gewicht desselben (der Schwefel muss nach dem Wägen in einem Porzellantiegel verbrannt werden, damit man sich überzeugt, dass er wirklich keinen Rückstand hinterlässt). — Ebenso werden auch die Schwefelmetalle mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure oder besser Salpetersäure behandelt. Letztere Reaction ist besonders tauglich. Langsamer geht die Oxydation des Schwefels, wenn man das fein zerriebene Schwefelmetall einige Stunden mit einer Aetzkalilösung stehen lässt und dann in die Flüssigkeit Chlor einleitet. Nachdem man abfiltrirt hat, neutralisirt man die Lösung mit Säure und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Man muss sein Augenmerk darauf richten, dass man bei allen beschriebenen Bestimmungen reines schwefelsaures Baryum erhält (s. weiter unten). In letzterer Zeit ist zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen, Steinkohlen u. s. w. vorgeschlagen worden, die Substanz in einem besonderen Apparate zu verbrennen und die gebildete schweflige Säure mit Brom zu oxydiren (s. Zeitschr. f. analyt. Chemie, XII. S. 32).

b. Die Bestimmung der Schwefelsäure auf gewichtsanalytischem (und zum Theil volumetrischem) Wege geschieht ausschliesslich als schwefelsaures Baryum. — *Bestimmung als schwefelsaures Baryum.* Die Bestimmung der Schwefelsäure in Gestalt dieser Verbindung ist bei weitem schwieriger, als die Bestimmung des Baryums (s. § 28), weil bei der Fällung der Lösungen von schwefelsauren Salzen mit Chlorbaryum (besonders bei Gegenwart von chlorsauren und salpetersauren Salzen) in den Niederschlag auch lösliche Baryumsalze mit übergehen. Die Fällung geschieht bei Gegenwart von freier Salzsäure, wie in § 28 angegeben ist. Wir richten unser Augenmerk darauf, dass das Auswaschen mit heissem Wasser geschehen muss (bis das Filtrat keine Reaction auf Baryum mehr gibt). Bei der Fällung des schwefelsauren Baryums in Fällen wie in a angegeben sind, ist eine Reinigung nach dem Glühen und Wägen derselben nöthig. Wenn die Fällung bei Gegenwart von chlorsauren Salzen oder salpetersaurem Baryum geschieht, ist es genügend, mit Salzsäure zu kochen (dieselbe wieder zu verdampfen) und mit

Wasser zu waschen. Bei Gegenwart von salpetersaurem Kalium oder Natrium genügt dieses nicht, sogar wenn man das Eindampfen mit Salzsäure mehrmals wiederholt — in diesem Falle ist es am besten, den Niederschlag mit kohlensaurem Natrium zu schmelzen (mit Wasser auszuziehen und nach der Lösung des Rückstandes in Salzsäure von Neuem mit Chlorbaryum zu fällen). — Bezüglich der Trennung der Schwefelsäure von den Metallen in unlöslichen schwefelsauren Salzen (die löslichen werden wie angegeben analysirt) ist hier noch folgendes zu bemerken. Die schwefelsauren Salze des Baryums, Strontiums, Calciums werden mit 5 Thl. kohlensaurem Natrium geschmolzen. Den Tiegel legt man in eine Porzellanschale, kocht mit Wasser, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammonium enthält. Man erhält kohlensaures Baryum, Strontium und Calcium (s. § 28) und im Filtrate hat man die Schwefelsäure. Die Salze des Strontiums und Calciums werden beim Kochen mit kohlensaurem Natrium zersetzt (schwefelsaures Baryum nur sehr schwer). Schwefelsaures Blei wird durch kohlensaures Natrium bei gewöhnlicher Temperatur zu kohlensaurem Blei umgesetzt.

Schweflige Säure (und ihre Salze) werden zur Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege in Schwefelsäure übergeführt: die Lösung wird mit Chlor gesättigt und erhitzt, oder man schmilzt mit Soda und Salpeter. Die volumetrische Bestimmung (durch Titration mit Jod nach § 115. II.) verlangt sehr verdünnte Lösungen (ca. 0,05 %), man verdünnt deshalb mit Wasser, welches aber keine Luft enthalten darf. Die Salze werden bei der Bestimmung vorher mit Salzsäure behandelt. Mohr schlägt vor, dieselbe Bestimmung in einer Lösung von saurem kohlensaurem Natrium, welches nicht auf Jod wirkt, vorzunehmen.

Unterschwefligsaure Salze werden gewichtsanalytisch bestimmt, wie bei der schwefligen Säure angegeben wurde (ebenso werden auch die polythionsauren Salze analysirt). Die volumetrische Bestimmung der unterschwefligsauren Salze geschieht nach der in § 115. II. angegebenen Reaction mit Jod.

II. **Trennungen.** Schwefelwasserstoff wird von Schwefelsäure mit Kupferchlorid getrennt. Die Schwefelsäure wird im Filtrate bestimmt. — Von den Halogenen: Schwefelwasserstoff wird durch Fällen mit salpetersaurem Silber bestimmt; der Niederschlag, der die Schwefel- und Halogenverbindungen enthält, wird gewogen (auf einem gewogenen Filter, und bei 100° getrocknet), und in einem Theile desselben die Menge des Schwefels nach a bestimmt. Wenn nur der Schwefelwasserstoff entfernt werden soll, benutzt man schwefelsaures Eisenoxyd. Die Schwefelsäure wird von den Halogenen mit Baryumsalzen (salpetersaurem oder essigsaurem Baryum) getrennt. Von Fluor wird die Schwefelsäure nach der gewöhnlichen Methode getrennt (man überzeugt sich von der Reinheit des schwefelsauren Baryums, wie oben angegeben). Unlösliche Verbindungen schmilzt man mit 6 Thl. kohlensaurem Kalium-Natrium und 2 Thl. Kieselsäure. Die Schmelze behandelt man mit Wasser, filtrirt, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbaryum. Von Kieselfluorwasserstoffsäure, indem man zuerst Kieselfluorkalium nach § 117 fällt.

Stickstoff.

N = 14.

§ 121. Stickstoff ist ein geruchloses, nicht brennbares und die Verbrennung nicht unterhaltendes Gas (sp. G. = 0,969). Obgleich sich der Stickstoff direct nur mit wenigen Elementen (z. B. Bor, Titan) verbindet, so sind doch die existirenden Verbindungen des Stickstoffes sehr verschiedenartig. Man kann sie in drei Hauptformen abtheilen: Ammoniak und dessen Verbindungen, Cyanverbindungen und Sauerstoffverbindungen, zu denen die Säuren, wie Salpetersäure u. a. gehören. Durch verschiedene Reactionen geht die eine Reihe von Verbindungen in die andere über: wir bemerken, dass für analytische Zwecke (besonders für die quantitative Bestimmung) der Uebergang der Verbindungen des Stickstoffes mit Kohlenstoff und Sauerstoff in Ammoniak am wichtigsten ist.

Ammoniak und dessen Verbindungen wurden bereits in § 15 besprochen.

Cyanwasserstoff (Cyanmetalle) und Cyan.

Cyan ist ein farbloses Gas (welches sich bei 21° zu einer Flüssigkeit verdichtet) mit chacteristischem Geruche; entzündet, verbrennt es an der Luft mit violetter Flamme. Es wird durch Glühen von Cyanquecksilber oder Cyansilber erhalten.

Die Cyanverbindungen werden durch Einwirkung von Stickstoff oder Stickstoffverbindungen auf Kohlenstoff, bei Gegenwart von Alkalimetallen oder Alkalien bei hoher Temperatur erhalten. Als Product der Reaction erhält man gewöhnlich Cyankalium, und aus ihm werden alle anderen Cyanverbindungen dargestellt. Ein anderer nicht weniger wichtiger Fall ist die Bildung von Cyanverbindungen durch Abspaltung von Wasser aus den Amiden organischer Säuren; so wird z. B. aus dem Amid der Oxalsäure durch Abspaltung von Wasser Cyan gebildet

$$(NH_2)_2(C_2O_2) - 2H_2O = 2CN$$

Cyanwasserstoff (Blausäure) wird durch Destillation von Cyanmetallen mit Schwefelsäure erhalten und bildet eine bei 27° (im wasserfreien Zustande) siedende Flüssigkeit mit stark bittermandelartigem Geruche, die in Wasser löslich ist (giftig in Dampfform wie in Lösung).

Cyanmetalle (Salze der Cyanwasserstoffsäure). Die Salze der Metalle der I. und II. Gruppe und des Quecksilbers sind in Wasser (und auch in Alkohol) löslich. Die wässrige Lösung derselben ist wenig beständig (als Endproducte der Zersetzung treten Ameisensäure und Ammoniak auf). Bei hoher Temperatur sind die Salze der Alkalimetalle beständig, durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft oder anderer Oxydationsmittel gehen sie beim Schmelzen leicht

in cyansaure Salze, z. B. KCyO über; sie verbinden sich direct mit Schwefel und bilden mit demselben die Rhodansalze, z. B. KCNS. (Hierdurch erklärt sich auch die Anwendung des Cyankaliums zu Reductionsreactionen auf trocknem Wege, § 91). Die Cyanverbindungen der schweren Metalle werden durch Glühen (unter Ausscheidund von Cyan) zersetzt; durch Schmelzen mit Salpeter werden alle, auch die Doppelsalze, (s. weiter unten) zersetzt. — *Einwirkung von Säuren.* Concentrirte Schwefelsäure zersetzt alle Cyanmetalle, auch die weiter unten aufgeführten Doppelsalze, und bildet unter Cyanwasserstoffentwicklung schwefelsaure Salze. Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und Salpetersäure ist, wie wir sehen werden, sehr verschiedenartig.

Die Doppelsalze sind für die Cyanwasserstoffsäure characteristisch. Sie werden gewöhnlich durch Lösen von Cyanmetallen (oder Oxyden, kohlensauren Salzen) in Cyankalium oder im Allgemeinen in löslichen Cyanmetallen gebildet. Die Formeln derselben sind mannigfaltig (s. III. und IV. Gruppe der Metalle). Einige von ihnen werden durch verdünnte Säuren unter Cyanwasserstoffentwicklung zersetzt; hierbei wird, wenn die Cyanverbindung eines schweren Metalles in verdünnter Säure unlöslich ist, dieselbe ausgefällt; diese Salze werden auch durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd zersetzt, indem sie die Oxyde der schweren Metalle ausscheiden und Cyanquecksilber bilden. Zu ihnen gehören die Doppelsalze des Mn, Ni, Zn, Ag, Cu, Cd (s. diese Metalle). Die anderen Doppelsalze (des Fe, Fe_2, Co_2, Cr_2, Pt) sind verdünnten Säuren gegenüber beständig und bilden complicirte Metallcyanwasserstoffsäuren. Quecksilberoxyd zersetzt sie ebenfalls nicht. Wir bemerken nochmals, dass concentrirte Schwefelsäure (3 Thl. Säure, 1 Thl. Wasser) alle Doppelsalze zersetzt; ebenso werden sie beim Schmelzen mit Salpeter vollständig zersetzt. Bei dieser Reaction wird das Cyan ausgetrieben (im ersteren Falle als Cyanwasserstoffsäure, im zweiten aber vollständig zersetzt). Diese Zersetzung ist bei der Analyse solcher Verbindungen nothwendig, sonst kann das sich in denselben befindende Metall weder aufgesucht noch abgeschieden werden (s. §§ 42, 47, 58).

Die Reactionen der Blausäure (der Cyanmetalle) sind theils auf die Darstellung unlöslicher Salze (einfacher oder doppelter), theils auf den Uebergang der Cyanverbindungen in Rhodanverbindungen gegründet. Cyanquecksilber gibt nicht direct die weiter unten erwähnten Reactionen; man muss vorher das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff entfernen. Freie Blausäure wird, um die Reactionen anstellen zu können, mit Aetzkali gesättigt.

Unlösliche Salze. Cyansilber, AgCy. Salpetersaures Silber fällt einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss von Cyanka-

lium unter Bildung von $AgKCy_2 = AgCN.KCN$ leicht löslich ist (s. § 75). Cyansilber ist in Ammoniak löslich, in Salpetersäure aber unlöslich; es unterscheidet sich von Chlorsilber dadurch, dass bei der Einwirkung von Salzsäure Blausäure (die leicht am Geruch zu erkennen ist) entwickelt wird. Beim Glühen schwärzt es sich (bildet Paracyansilber) und Cyan wird ausgetrieben (man kann es entzünden).

Das Kupfersalz s. § 79. Von dem Quecksilber ist nur das eine Salz, $HgCy_2$, bekannt. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in einer Lösung eines Cyanmetalles einen Niederschlag von metallischem Quecksilber, s. § 76.

Berlinerblau $(Fe_2)_2\,(FeCy_6)_3$. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind in § 42 beschrieben, deshalb richten wir unser Augenmerk hier ausschliesslich auf die Bedingungen der Erhaltung derselben aus Cyanverbindungen. Wenn man zu einem löslichen Cyanmetall Eisenvitriol und Eisenchlorid (s. die Formel, sie fordert Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz) zufügt und mit Aetzkali fällt, erhält man einen Niederschlag von den Oxyden des Eisens, während in der Lösung Kaliumeisencyanür enthalten ist. Wenn man nun Salzsäure hinzufügt, wird das Eisenoxyd gelöst und der blaue Niederschlag von Berlinerblau gebildet. Bei nur geringen Mengen von Cyanverbindungen wird die Flüssigkeit nach dem Behandeln mit Salzsäure grün; ein Niederschlag wird nur nach längerem Stehen gebildet.

Diese Reaction wird zur Entdeckung des Stickstoffes in organischen Verbindungen angewendet. Wenn man dieselben mit metallischem Kalium schmilzt, wird Cyankalium gebildet (s. die Bildung der Cyanverbindungen). Wenn man die Schmelze mit Wasser behandelt, gibt der Ueberschuss des Kaliums Aetzkali; die weitere Aufsuchung des Cyans (und folglich des Stickstoffes) geschieht wie oben angegeben.

Rhodaneisen, $Fe(CyS)_6$. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind in § 42 beschrieben. Wenn man dieselbe als Reaction auf Blausäure anwendet, muss man die Bedingungen des Ueberganges der Cyanverbindungen in Rhodanverbindungen kennen. Die Lösung des Cyanmetalles wird mit viel gelben, Schwefel enthaltenden Schwefelammonium behandelt; man fügt einige Tropfen Ammoniak hinzu, dampft auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale so lange ein, bis alles Schwefelammonium entfernt ist und man eine trockene, weisse Masse erhalten hat (man wiederholt, wenn nöthig, das Eindampfen einige Male). Es bildet sich die Rhodanverbindung; nachdem man mit Salzsäure angesäuert hat, erhält man beim Fällen mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung

$$(NH_4)Cy + S = (NH_4)CyS.$$

Beim Nachweis freier Blausäure nach dieser Methode neutra-

lisirt man dieselbe vorher mit Aetzkali und dampft erst hierauf mit Schwefelammonium ein.

Unlösliche Cyanmetalle werden auf folgende Art behandelt: In dem Oehr des Platindrahtes erhitzt man unterschwefligsaures Natrium, so lange Wasser ausgetrieben wird und die Masse sich aufbläht, alsdann bringt man die zu untersuchende Substanz hinzu und bringt den Draht wieder in die Flamme. Man hört mit dem Erhitzen auf, wenn der Schwefel anfängt zu brennen, und taucht die Perle in eine Lösung von Eisenchlorid (und Salzsäure). Die Perle wird blutroth gefärbt (längeres Erhitzen hindert, indem das Rhodansalz zersetzt wird, die Reaction).

Anmerkung. Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4(FeCy_6)$. Die Bedingungen der Bildung dieser Verbindung sind bereits angegeben. Die Säure ist in Wasser löslich (eine Lösung dieser Säure erhält man durch Einwirkung verdünnter Säuren auf gelbes Blutlaugensalz). Reactionen derselben sind: Die Bildung von Berlinerblau (s. § 42) durch Eiwirkung von Eisenoxydsalzen; die Bildung des Kupfersalzes (s. § 79) durch Einwirkung von Kupfervitriol. Salpetersaures Silber gibt einen weissen Niederschlag des Silbersalzes, welches in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich ist (beim Kochen der ammoniakalischen Lösung tritt vollständige Zersetzung ein). Unlösliche Salze werden durch Kochen mit Aetzalkalien in lösliche übergeführt (s. § 92). Concentrirte kochende Schwefelsäure und Schmelzen mit Salpeter zersetzt sie (s. weiter unten).

Ferridcyanwasserstoffsäure, $H_6(Fe_2)Cy_{12}$ ist eine der vorhergehenden Säure in ihren Eigenschaften ähnliche Verbindung. Sie ist in Wasser löslich. Die löslichen Salze werden durch Eisenoxydulsalze gefällt (s. § 50), indem dadurch ein blauer Niederschlag gebildet wird (Unterschied von der vorhergehenden). Kupfervitriol gibt einen grünen Niederschlag des Kupfersalzes. Das Silbersalz ist orangegelb und in Ammoniak löslich (beim Kochen wird es vollständig zersetzt). Die übrigen Eigenschaften sind wie die der vorhergehenden Säure.

Salpetersäure.

§ 122. Die Salpetersäure, HNO_3, ist eine bei 86° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,52 (bei 14°). Sie ist ein kräftiges Oxydationsmittel und geht, wenn sie an andere Körper Sauerstoff abgibt, in Stickstoffoxyde über. Die Salpetersäure löst eine grosse Anzahl von Metallen auf; hierbei wird entweder Wasserstoff (z. B. bei der Einwirkung auf Zink) — wobei die Salpetersäure zu Stickstoffoxydul oder Ammoniak reducirt wird — oder Stickstoffoxyd (z. B. bei der Einwirkung auf Kupfer, Silber) entwickelt (s. weiter unten die Anwendung zu Reactionen). — Eine vollständige Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak findet bei der Einwirkung von Wasserstoff in alkalischer Lösung statt, z. B. durch Einwirkung von Zink oder besser von Aluminium in einer Aetzkalilösung. Die Salze der Salpetersäure sind in Wasser leicht löslich: schwer löslich sind die basischen Salze einiger Metalle und die Salze einiger organischer Basen. Beim Glühen werden die sal-

petersauren Salze zersetzt, sie gehen unter Ausscheidung von Sauerstoff in Metalloxyde über (Anwendung zu Oxydationsreactionen).

Reactionen der Salpetersäure und ihrer Salze. Da sie keine unlöslichen Salze bildet, so besteht die Aufsuchung der Salpetersäure ausschliesslich in Oxydationsreactionen (diese Reactionen sind alle zur quantitativen Analyse anwendbar). Besonders characteristisch sind die Reactionen, bei denen Stickstoffoxyd gebildet wird.

Bildung von Stickstoffoxyd. Einwirkung auf Kupfer. Zur Entdeckung der Salpetersäure benutzt man bei dieser Reaction die Eigenschaft des gebildeten Stickstoffoxydes an der Luft (wenn es sich mit Sauerstoff verbindet) braune Dämpfe (Untersalpetrigsäureanhydrid) zu geben

$$3Cu + 8HNO_3 = 2NO + 4H_2O + 3Cu(NO_3)_2$$

Der Versuch wird auf folgende Weise angestellt: Zu der Lösung des salpetersauren Salzes fügt man Kupferspähne und erhitzt mit concentrirter Schwefelsäure (behufs Freimachung der Salpetersäure): es bilden sich in dem Probirglase rothbraune Dämpfe. Die Färbung ist besonders deutlich sichtbar, wenn man von oben nach unten in das Probirglas sieht.

Einwirkung auf Eisenoxydulsalze (s. § 50). Wenn man eine concentrirte Lösung eines salpetersauren Salzes mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure mischt und, nachdem sich die Mischung abgekühlt hat, vorsichtig eine Lösung von Eisenvitriol so zufügt, dass sich beide Flüssigkeiten nicht mischen, so erscheint an der Berührungsstelle derselben eine braune Färbung

$$2KNO_3 + 4SH_2O_4 + 6FeSO_4 = 2NO + K_2SO_4 + 3(Fe_2)(SO_4)_3 + 4H_2O$$

Die braune Färbung entsteht infolge der Auflösung des Stickstoffoxydes in dem überschüssigen (noch nicht oxydirten) Eisenvitriol. Beim Erwärmen, auch bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit (wenn sich die Salze gemischt haben), verschwindet die Färbung, wenn alles Eisenoxydulsalz zu Oxydsalz oxydirt worden ist.

Ausscheidung von Jod (s. § 114). Wenn man Salpetersäure oder ein Salz derselben mit Zink (Zinkamalgam) und Salzsäure reducirt, gibt ein Tropfen dieser Flüssigkeit in einer Jodkaliumlösung bei Gegenwart von Stärkekleister eine blaue Färbung. Trockene salpetersaure Salze schmilzt man mit Soda (wobei sie in salpetrigsaure Salze übergehen) und macht, nachdem man die Schmelze in Wasser gelöst hat, dieselbe Reaction.

Oxydation des Indigo. Salpetersäure entfärbt eine schwefelsaure Indigolösung (Oxydation des Indigo C_8H_5NO zu Isatin $C_8H_5NO_2$). Die Salpetersäure verdrängt man aus Salzen mit Salzsäure. Die Salzsäure prüft man vorher ebenso (freies Chlor würde

dieselbe Reaction geben), man kocht dieselbe, fügt einige Tropfen Indigolösung hinzu und kocht von Neuem. Wenn man sich von der Reinheit der Salzsäure überzeugt hat, fügt man etwas von der Lösung des salpetersauren Salzes hinzu und erhitzt bis zum Kochen. Die Entfärbung des Indigo geht schnell vor sich. Bei der Aufsuchung sehr kleiner Mengen von salpetersauren Salzen, nimmt man 10 Ccm. Vitriolöl, fügt einige Tropfen Indigolösung, so dass die Flüssigkeit ganz schwach blau erscheint, hinzu, gibt die zu untersuchende Substanz (wenn nöthig in sehr concentrirter Lösung) in diese Flüssigkeit und erwärmt.

Beim Schmelzen in einem an der einen Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen mit Kohle entzündet sich dieselbe und brennt innerhalb der Röhre (s. auch Chlorsäure, § 116).

Eine Lösung von Brucin (eine organische Base $C_{23} H_{26} N_4 O_2$, die aus den Krähenaugen gewonnen wird) in concentrirter Schwefelsäure gibt eine rothe Färbung. Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich. Verdünnte Lösungen verdampft man bis fast zur Trockne, fügt ein gleiches Volumen concentrirte Schwefelsäure hinzu und bringt einen Brucinkrystall hinein.

Diphenylamin $(C_6 H_5)_2 HN$ in concentrirter Schwefelsäure gelöst gibt mit Salpetersäure eine blaue Färbung. Die Manipulation ist dieselbe wie bei der vorhergehenden Reaction. Bei beiden muss man die hierzu verwendete Schwefelsäure vorher auf die angegebene Weise prüfen.

Salpetrige Säure.

Das Anhydrid derselben ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas (von braunrother Farbe und verdichtet sich bei — 15° zu einer blauen Flüssigkeit). Die Salze derselben werden gewöhnlich aus den salpetersauren Salzen durch Einwirkung hoher Temperatur, oder durch Einwirkung von Metallen, z. B. Blei, erhalten. Bei der Einwirkung von Säuren geben die Salze der salpetrigen Säure Stickstoffoxyd, welches an der Luft braune Dämpfe bildet.

Reactionen der salpetrigsauren Salze. Die salpetrige Säure characterisirt sich hauptsächlich durch Reductionsreactionen.

Das Silbersalz, $AgNO_2$, ist in Wasser schwer löslich; es wird durch Fällen salpetrigsaurer Salze mit salpetersaurem Silber in Gestalt eines weissen Niederschlages erhalten. Die Ausscheidung des Jods aus Jodkalium, die blaue Färbung des Stärkekleisters ist die am meisten characteristische Reaction (die Methode s. § 114). Bei salpetrigsauren Salzen stellt man die Reaction mit Schwefelsäure an.

Die Entfärbung des übermangansauren Kaliums bei Gegenwart von Schwefelsäure ist für die salpetrigsauren Salze auch characteristisch.

Weniger characteristisch ist die Einwirkung der Eisenoxydulsalze, wodurch eine braune Färbung entsteht (die Methode ist dieselbe wie bei der Salpetersäure). Schwefelwasserstoff in saurer Lösung reducirt salpetrigsaure Salze unter Ausscheidung von Schwefel; wir erinnern an

die Reaction der Kobaltsalze mit salpetrigsaurem Kalium (§ 63) bei Gegenwart von Cyankalium (§ 63). Mit dem schwefelsaurem Salz der Diamidobenzoësäure $C_7H_4(NH_2)_2O_2H_2SO_4$, gibt salpetrige Säure je nach der Menge eine gelbe oder orangerothe Färbung. Eine Lösung von Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ in Schwefelsäure gibt bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure eine blaue Färbung (letztere beide Reactionen können zur Bestimmung geringer Mengen von salpetriger Säure auf colorimetrischen Wege dienen).

Quantitative Bestimmungen.

§ 123. **Bestimmung des Ammoniaks.** Dieselbe ist in § 17 beschrieben. Wir bemerken, dass die Cyanverbindungen durch Ueberführung in Ammoniak analysirt werden können, indem man auf dieselben Natronkalk bei hoher Temperatur einwirken lässt (die Methode ist dieselbe, wie bei der Bestimmung des Stickstoffes in organischen Verbindungen, nach Varrentrapp und Will (s. VI. Abtheilung).

Bestimmung der Blausäure (des Cyans in Cyanmetallen). Freie Blausäure wird durch Fällen mit salpetersaurem Silber bestimmt. Nach der Ausfällung behandelt man den Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, lässt in der Kälte absetzen, filtrirt durch ein gewogenes Filter (trocknet bei 160°) oder glüht den Niederschlag in einem Porzellantiegel bis zum constanten Gewicht desselben. Es wird dann das metallische Silber gewogen. Die volumetrische Bestimmung nach Liebig geschieht, indem man überschüssiges Aetzkali zufügt und mit Silberlösung titrirt. Der Moment des Endes der Reaction ist das erste Auftreten einer Trübung (eines Niederschlages). Die Einzelheiten s. § 148. Die Menge der Blausäure 2H Cy ist = Ag nach der Gleichung

$$2KCy + AgNO_3 = KAgCy_2 + KNO_3$$

In *Cyanmetallen*, die in Wasser oder in Salpetersäure löslich sind (Doppelsalze werden durch Salpetersäure vollkommen zersetzt), wird das Cyan als Cyansilber wie oben bestimmt. Cyanquecksilber nach dieser Methode zu analysiren geht nicht: man muss das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff (nach § 84b) ausfällen; das Cyan bestimmt man, indem man eine andere Portion des Salzes mit Kupferoxyd verbrennt und das Volumen des gasförmigen Stickstoffes (nachdem man die Kohlensäure entfernt hat, s. weiter unten) misst. Die beschriebenen Methoden eignen sich nicht zur Analyse vieler Doppelsalze; die Analyse dieser wird auf folgende Art bewerkstelligt.

Zersetzung mit Quecksilberoxyd (die Doppelsalze des Ni, Mn, Fe, aber nicht des Co, s. § 66). Das Salz wird einige Minuten mit Quecksilberoxyd gekocht und dann fügt man zur Abstumpfung der alkalischen Reaction Salpetersäure hinzu. Im Niederschlage ist das Metalloxyd, dessen Salz zersetzt wurde (und überschüssiges Quecksilberoxyd); wenn man den Niederschlag glüht, erhält man das Metalloxyd (Quecksilber verflüchtigt sich). Im Filtrate befindet sich das Cyan als Cyanquecksilber (die Bestimmung s. oben).

Bestimmung des Cyans aus dem Verlust. Das Salz wird in einer Platinschale mit Schwefelsäure (3 Thl. H_2SO_4 und 1 Thl. Wasser) übergossen und anfangs vorsichtig, dann stark und so lange erhitzt, bis alle überschüssige Schwefelsäure sich verflüchtigt hat. Das schwefelsaure Salz wird, wenn es beständig ist, gewogen, — auch bestimmt man in

ihm das Metall auf gewöhnlichem Wege (Cyan aus der Differenz). An Stelle der Schwefelsäure kann man neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd (6 Thle. auf 1 Thl. des Cyanmetalles) nehmen; das Erhitzen im Platintiegel geschieht erst vorsichtig, wird schliesslich bis zur Rothgluth gesteigert und bis zum constanten Gewichte des Tiegels fortgesetzt. Der Rückstand ist schwefelsaures Salz. Bei einigen Salzen (des Ni und Co) ist es bequemer, dieselben zusammen mit Chlorammonium im Wasserstoffstrome zu glühen (Nickel und Kobalt werden hierbei im metallischen Zustande erhalten).

Beim *Kaliumeisencyanür* (gelben Blutlaugensalz) kann man zur Analyse die Oxydation mit Chamäleon bei Gegenwart von Schwefelsäure anwenden. Der Titre des Chamäleons wird mit reinem Blutlaugensalz gestellt; die auftretende und einige Zeit bleibende Rothfärbung ist der Moment des Endes der Reaction (s. § 55). Eisencyanidverbindungen (dem rothen Blutlaugensalz entsprechend) können auf demselben Wege analysirt werden; man reducirt sie mit Eisenvitriol bei Gegenwart von Aetzkali, kocht, filtrirt und verfährt, nachdem man angesäuert hat, wie oben.

Alle Cyanverbindungen können nach den Methoden der organischen Analyse bestimmt werden — man bestimmt die Menge der bei der Oxydation des Cyans erhaltenen Kohlensäure und des Stickstoffs.

Salpetersäure. Freie Salpetersäure wird am besten volumetrisch bestimmt (durch Titration mit Aetznatron, s. Acidimetrie § 18 und die Beispiele in der V. Abthlg.). Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung neutralisirt man dieselbe mit Ammoniak, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, trocknet das salpetersaure Ammonium bei 115° und wägt es. Ungleich schwieriger ist die Bestimmung der Salpetersäure in Salzen und erfordert Uebung; es ist deshalb besser, nachdem man eine Methode zur Bestimmung derselben ausgewählt hat, sich vorerst mit den Specialitäten derselben bekannt zu machen, indem man zuerst irgend ein reines salpetersaures Salz analysirt und, wenn dies geschehen, erst zu der Bestimmung des unbekannten Salzes übergeht.

Bestimmung aus dem Verlust. Man glüht 2—3 Gr. Quarz in einem Platintiegel und wägt, hierauf fügt man von dem salpetersaurem Salze (ca. 0,5 Gr.), das man vorher bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen und dann zerrieben und kurz vor der Analyse wieder getrocknet hat, hinzu. Nachdem man dasselbe mit dem Quarze vermischt hat, wägt man. Der Tiegel wird mit einem Deckel bedeckt und eine halbe Stunde lang schwach erhitzt. Der Gewichtsverlust ist die ausgetriebene Salpetersäure.

Durch Destillation. Die Destillation des Salzes (1 Gr.) geschieht mit Schwefelsäure (5 Ccm. und 10 Ccm. Wasser), nachdem man die Luft auf dem Wasserbade oder, was nicht so gut ist, auf dem Paraffinbade unter gewöhnlichem Drucke ausgetrieben hat. In der Vorlage, die mit der Retorte verbunden ist, befindet sich eine abgemessene Menge einer titrirten Aetznatronlösung. Nach Beendigung der Destillation (nach 3 Stunden) wird die Menge der Salpetersäure durch Zurücktitriren des Aetznatrons gefunden. Bei Gegenwart von Chlor bewerkstelligt man die Destillation mit einer hinreichenden Menge von schwefelsaurem Silber (oder Silberoxyd).

Durch Oxydation der Eisenoxydulsalze. 1. Methode von Pelouze und Fresenius. Die Bestimmung des Ueberschusses an Eisenoxydulsalz geschieht mit Chamäleon; aus der Menge des oxydirten Eisenoxydul-

salzes berechnet man die Menge der Salpetersäure, $6Fe = 2NHO_6$ nach der Gleichung:

$$6FeCl_2 + 2KNO_3 + 8HCl = 2NO + 3Fe_2Cl_6 + 2KCl + 4H_2O$$

In einer (ungefähr 200 Ccm. fassenden) Retorte löst man ca. 1 Gr. Clavirsaitendraht in 30—40 Ccm. rauchender Salzsäure im Wasserstoff- oder Kohlensäure-Strome und Erwärmen auf dem Wasserbade. Wenn alles Eisen gelöst und die Retorte (in dem Gasstrome) abgekühlt ist, öffnet man den Pfropfen und wirft in die Retorte das Röhrchen mit der Substanz (von der man ungefähr so viel nimmt, dass die Menge derselben 0,2 Gr. Salpetersäure entspricht) und verschliesst sogleich wieder. Man erwärmt die Retorte (ca. 1/2 Stunde) auf dem Wasserbade, entfernt dann die Retorte von demselben und erhitzt mit einer Gaslampe bis zum Sieden. Wenn alles Stickstoffoxyd ausgetrieben und die Lösung wieder entfärbt ist, leitet man Kohlensäure ein, entfernt die Lampe und lässt den Apparat in dem Gasstrome erkalten. Nachdem man mit Wasser verdünnt hat, bestimmt man (nach § 55) die Menge des nicht oxydirten Eisenoxydules mit Chamäleon. Die Berechnung ist verständlich. Wir bemerken, dass der Titre des Chamäleons bei Gegenwart von Salzsäure und unter Beobachtung derselben Bedingungen bezüglich der Concentration der Lösung (in sehr verdünnter Lösung, s. Abtheilung V), wie bei der Bestimmung der Salpetersäure selbst, gestellt werden muss. Eine Abänderung des Verfahrens besteht darin, dass man direct die Menge des gebildeten Eisenoxydes durch Titration mit Zinnchlorür nach § 100 bestimmt.

2. Die Methode nach Schlössing ist auf dieselbe Reaction gegründet; das gebildete Stickstoffoxyd sammelt man in einem Ballon mit Wasser und führt dasselbe durch Einleiten von Sauerstoffgas in Salpetersäure über. Die erhaltene verdünnte Salpetersäurelösung titrirt man mit Aetznatron. In dem von Schlössing angegebenen Apparate (Fresenius, Quant. Anal. I. 522) führt man die Analyse in einer Quecksilberwanne aus; nach Reichardt (Z. für analyt. Chemie, 1870, 24) kann das Quecksilber (bei anderer Anordnung des Apparates) durch Aetznatron ersetzt werden. Nach Frankland und Armstrong werden die salpetersauren Salze bei Gegenwart von Schwefelsäure durch Quecksilber zersetzt und das sich bildende Stickstoffoxyd gemessen. Dieselbe Reaction wird im Nitrometer von Lunge angewendet.

Durch Ueberführung in Ammoniak. Diese Bestimmung kann sehr verschiedenartig ausgeführt werden. Das salpetersaure Salz wird bei Gegenwart von Aetzkalilauge (sp. G. = 1,3) mit sehr fein pulverisirtem Zink (Zinkstaub) und Eisen zersetzt. Das Kölbchen, in dem man den Versuch vornimmt, wird mit einer Gasleitungsröhre versehen, die mit einem Kühlapparat und einer Vorlage verbunden ist; in der Vorlage befindet sich ein abgemessenes Volumen titrirter Säure. Beim Kochen wird Ammoniak ausgetrieben, welches sich mit der Säure verbindet. Wenn man die überschüssige Schwefelsäure titrirt, findet man die Menge des Ammoniaks, da man die zur Sättigung desselben erforderliche Menge Säure durch Berechnung kennt.

Nach der Methode von Schulze misst man, indem man von einer bestimmten Menge Aluminium ausgeht, in einem besonderen Apparate die Anzahl Ccm. des bei der Lösung des Aluminiums in Aetzkali (gemessenem Volumen) entwickelten Wasserstoffes. Bei einem zweiten Versuche, den man unter denselben Verhältnissen, aber bei Gegenwart des zu untersuchenden salpetersauren Salzes anstellt, entspricht der Unterschied in der Menge des entwickelten Wasserstoffes dem aus der Sal-

petersäure gebildeten Ammoniak. Das Ammoniak wird bei dem Versuche in Wasser gelöst, die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$NHO_3 + H_{10} = NH_3 + 4H_2O$$

Durch Ueberführung in Stickstoff. Diese Methode ist in der VI. Abtheilung, bei der Analyse der organischen Stickstoffverbindungen, beschrieben. Das Volumen des abgeschiedenen Stickstoffes entspricht der Menge der Salpetersäure. Die Methode ist genau.

Die Titration mit einer Indigolösung bei Gegenwart von Schwefelsäure ist, obschon sie nicht vollkommen genau ist, eine bequeme Methode und wird, namentlich in der neueren Zeit, gewöhnlich zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser angewendet.

Die salpetrige Säure wird durch Ueberführen in Stickstoff oder durch Oxydation von Eisenoxydulsalzen, wie bei der Salpetersäure beschrieben wurde, bestimmt. Weniger genau ist die Bestimmung durch Titration in einer sehr verdünnten Lösung (1 Thl. auf ca. 5000 Thle. Wasser) mit Chamäleon nach der Reaction:

$$5HNO_2 + 2HMnO_4 = 5HNO_3 + 2MnO + H_2O$$

Phosphor.

$P = 31.$

§ 124. Phosphor ist in mehreren Modificationen bekannt. Der gewöhnliche Phosphor ist farblos, durchsichtig, schmilzt bei 43° und siedet bei ca. 260°. An der Luft entzündet er sich bei 75° und verbrennt mit weissem Rauche zu Phosphorsäureanhydrid; bei ungenügendem Luftzutritt verbrannt, bildet sich auch das Anhydrid der phosphorigen Säure. Eine langsame Verbindung des Phospbors mit dem Sauerstoff der Luft findet auch bei gewöhnlicher Temperatur statt; der Phosphor raucht an der Luft und leuchtet im Dunkeln (s. weiter unten). Phosphorverbindungen, die fähig sind zu brennen, verbrennen mit grüner Flamme (ihr Spectrum hat characteristische, grüne, glänzende Linien). Der rothe Phosphor, die andere Modification, ist amorph, unlöslich in Schwefelkohlenstoff (der gewöhnliche ist darin löslich), oxydirt sich nicht an der Luft und ist nicht giftig (der gewöhnliche Phosphor ist giftig). Er bildet sich aus dem gewöhnlichen Phosphor durch Erhitzen im luftleeren Raume auf 250°. Durch höheres Erhitzen geht er in gewöhnlichen Phosphor über. Beide Varietäten geben dieselben Verbindungen.

Die Eigenschaft des Phosphors, im Dunkeln zu leuchten, wird zur Entdeckung desselben bei Vergiftungen angewendet. Die zu untersuchende Substanz wird in einem dunkeln Raume der Destillation mit Wasser in einem Kolben, der mit einer gläsernen Kühlvorrichtung versehen ist, unterworfen. Der Phosphor verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und die Röhre des Kühlapparates leuchtet dabei.

Phosphor gibt mit Wasserstoff mehrere Verbindungen (Phosphorwasserstoffe), ebenso mit Sauerstoff (Phosphorsäuren).

Phosphor gibt mit Wasserstoff drei Verbindungen: die gewöhnlichste von ihnen, PH_3, heisst gewöhnlich Phosphorwasserstoff. An der Luft entzündet sich derselbe (infolge von beigemischtem flüssigen Phosphorwasserstoff PH_2); in Kupfer- und Bleisalzen gibt er schwarze Niederschläge von Phosphormetallen und scheidet aus Silbersalzen metallisches Silber aus. Eine Wasserstoffflamme, welche Phosphorwasserstoff enthält, besitzt eine schöne grüne Färbung, welche beim Hineinbringen einer Porzellanfläche besonders deutlich wird.

Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure findet sich im Boden, in der Pflanzenasche (besonders im Samen), in den Knochen der Menschen und Thiere. Die Knochenasche besteht aus kohlensaurem Calcium und phosphorsaurem Calcium und -Magnesium (die Analyse s. IV. Abtheilung). In der Natur findet sie sich auch in einigen Mineralien, z. B. Appatit (Calciumsalz), Wawellit (Aluminiumsalz) u. a., die in Salpetersäure löslich sind; Wawellit ist auch in Aetzkali (besonders beim Schmelzen) löslich. Ausserdem findet sich die Phosphorsäure in den Phosphoriten (phosphorsaures Calcium).

Die Eigenschaften der Phosphorsäure und ihrer Salze sowie ihre Reactionen sind in § 65 beschrieben. Hier müssen wir die Pyro- und Meta-Phosphorsäure, deren Bildung aus der Phosphorsäure (Orthophosphorsäure), und deren Salze in § 65 beschrieben sind, sowie die Fälle des Ueberganges in Orthophosphorsäure betrachten.

Pyrophosphorsäure und ihre Salze. Die Pyrophosphorsäure geht beim Kochen ihrer wässrigen Lösung in Orthophosphorsäure über. Nur ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich; die sauren Salze gehen beim Glühen in metaphosphorsaure Salze über. Das Baryumsalz, $Ba_2P_2O_7$, wird durch Fällen pyrophosphorsaurer Salzlösungen oder der freien Säure mit Chlorbaryum gebildet (ähnlich der Orthophosphorsäure, Unterschied von der Metaphosphorsäure). Das Silbersalz, $Ag_4P_2O_7$, wird als weisser Niederschlag erhalten. Das Magnesiumsalz wird beim Fällen mit schwefelsaurem Magnesium erhalten; es ist ein weisser, sowohl im Ueberschusse des phosphorsauren als auch des schwefelsauren Magnesiums löslicher Niederschlag; aus diesen Lösungen scheidet Ammoniak die Salze bei gewöhnlicher Temperatur nicht aus, wohl aber beim Kochen (dieses dient zur Entdeckung der Pyrophosphorsäure in Mischungen mit Orthophosphorsäure). Eine Eiweisslösung wird weder durch die Säure noch durch ihre Salze coagulirt (bei Gegenwart von Essigsäure). Molybdänsaures Ammonium gibt in alpetersaurer Lösung keinen Niederschlag: beim Stehen bildet sich gewöhnliches phosphormolybdänsaures Ammonium.

Metaphosphorsäure. Von den metaphosphorsauren Salzen sind nicht weniger als fünf verschiedene Reihen bekannt. Wir werden dieselben nicht ausführlich beschreiben und führen nur an, dass die Meta-

phosphorsäure und ihre Salze (bei Gegenwart von Essigsäure) Eiweiss coaguliren. Die Silbersalze sind weiss (nicht alle Modificationen der metaphosphorsauren Salze werden durch salpetersaures Silber gefällt). Schwefelsaures Magnesium erzeugt bei Gegenwart von Chlorammonium entweder gar keinen oder einen in Chlorammonium löslichen Niederschlag. Chlorbaryum fällt die Lösung einiger Modificationen der Metaphosphorsäure.

Phosphorige Säure.

Die phosphorige Säure, PH_3O_3, krystallisirt in durchsichtigen Krystallen (sie wird gewöhnlich durch Zersetzung des dreifach-Chlorphosphors mit Wasser erhalten). Sie ist in Wasser löslich. Sie oxydirt sich leicht und geht in Phosphorsäure über (die Anwendung zur Erzeugung von Reductionsreactionen s. Quecksilber § 77 und Kupfer § 78). Die Reductionsreactionen, die sie hervorbringen kann, unterscheiden sie von der Phosphorsäure. Die Alkalisalze derselben sind löslich, die anderen sind unlöslich. Durch Metall können in ihr nur zwei Atome Wasserstoff ersetzt werden.

Reactionen. *Das Baryumsalz*, $PBaHO_3$. Chlorbaryum gibt einen weissen, in Säuren leicht löslichen Niederschlag.

Reductionsreactionen. Von den zahlreichen Reductionsreactionen wählen wir nur einige aus: salpetersaures Silber gibt einen weissen Niederschlag (des Silbersalzes?), welcher infolge von Reduction des Silbers schnell schwarz wird (s. § 75). Quecksilberchlorid gibt bei Gegenwart von Salzsäure anfangs keinen Niederschlag; nach einiger Zeit wird ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2 ausgefällt. Im Anschluss hieran bemerken wir, dass die phosphorige Säure, durch Einwirkung von hoher Temperatur oder von Wasserstoff, Phosphorwasserstoff entwickelt.

Unterphosphorige Säure.

Die Krystalle der unterphosphorigen Säure schmelzen bei 175°. Die Säure zerfällt leicht in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff. Sie erzeugt sehr zahlreiche Reductionserscheinungen. Die Salze enthalten ein Atom Metall. Das Baryumsalz $Ba(PH_2O_3)_2$ ist in Wasser löslich (Unterschied von phosphoriger und Phosphorsäure). Von den Reductionsreactionen wählen wir wiederum nur die characteristischen, die diese Säure von der phosphorigen Säure unterscheiden, aus. Eine Lösung von unterphosphoriger Säure gibt beim Erwärmen (nicht höher als 60°) mit einer Kupfervitriollösung einen rothbraunen Niederschlag von Kupferwasserstoff, CuH; derselbe zerfällt leicht in Kupfer und Wasserstoff. Die bei der phosphorigen Säure aufgeführten Reductionsreactionen gehören auch hierher; der Wasserstoff gibt im Entstehungsmoment Phosphorwasserstoff.

Quantitative Bestimmungen.

§ 125. Freie **Phosphorsäure** wird, wenn sie in wässriger Lösung ist, durch Eindampfen und Glühen mit einer gewogenen Menge Bleioxyd bestimmt, — diese Fälle sind bei der Analyse sehr selten. Gewöhnlich wird die Phosphorsäure dagegen als phosphorsaures Ammonium-Magnesium bestimmt (oft nachdem sie vorher als phosphorsaures Molybdän-Ammonium, Quecksilbersalz oder Zinnsalz gefällt worden ist). Die ge-

wichtsanalytische Bestimmung als phosphorsaures Uran ist ebenfalls sehr genau. Wir gehen noch nicht sogleich zur Beschreibung der Methoden der Bestimmung über, sondern wir weisen erst auf den leichten Uebergang der Phosphorsäure und ihrer Salze in meta- und pyrophosphorsaure Verbindungen hin, die nicht nur beim Schmelzen der phosphorsauren Salze (s. § 65), sondern schon beim Trocknen des beim Eindampfen der phosphorsauren Salze mit Salzsäure erhaltenen Rückstandes bei 150° erfolgt. Da die Eigenschaften der meta- und pyrophosphorsauren Salze nicht die Bestimmung derselben gestatten, ist es nothwendig, dieselben umgekehrt in die Salze der Orthophosphorsäure überzuführen. Dies geschieht am besten durch Schmelzen mit 4—6 Thln. kohlensaurem Natrium; wir wenden dieses Verfahren bei Alkalisalzen oder im Allgemeinen bei den phosphorsauren Salzen an, die durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium vollständig zersetzt werden. So behandelt man die phosphorsauren Salze der II. Gruppe der Metalle (ausser denen des Magnesiums). Kochen (sehr lange anhaltendes) mit Schwefelsäure ist eine andere Methode des Ueberführens der Pyro- und Meta-Salze in orthophosphorsaure Salze. Die Schwefelsäure kann auch durch irgend eine andere Säure ersetzt werden: man nimmt aber eine solche, die mit dem Metall des phosphorsauren Salzes ein unlösliches Salz gibt, damit die Reaction zwischen der freien Pyrophosphorsäure und der genommenen Säure in der Lösung vor sich gehen kann. Grosser Ueberschuss von Säure und lange anhaltendes Kochen (oder noch besser Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohre) befördert den Uebergang; das vollständige Ueberführen ist indessen sehr schwer.

1. *Als phosphorsaures Ammonium-Magnesium.* Die Lösung des phosphorsauren Salzes wird bei Gegenwart von Chlorammonium mit dem Magnesiagemisch[1]) so lange als noch ein Niederschlag gebildet wird ausgefällt, dann fügt man Ammoniak hinzu (die Flüssigkeit muss stark nach Ammoniak riechen und muss dasselbe ungefähr den vierten Theil der Flüssigkeit betragen) und lässt nachdem man das Glas bedeckt hat, 12—24 Stunden stehen. Beim Filtriren wäscht man mit Ammoniakwasser (1 Thl. wässriges Ammoniak und 3 Thle. Wasser). Die weitere Bestimmung s. § 32. Die beschriebene Methode gibt einen vollkommen reinen Niederschlag; wenn man aber den Niederschlag (wegen seines Aussehens u. s. w.) für nicht rein hält, löst man denselben in Salzsäure und fällt ihn von Neuem unter Zusatz von Magnesiagemisch mit Ammoniak. Als Ammonium-Magnesiumsalz bestimmt man die Phosphorsäure, wenn man dieselbe vorher nach einer der folgenden Methoden, die ausschliesslich bei Trennungen angewendet werden, fällt.

[1]) Das sogenannte Magnesiagemisch bereitet man durch Lösen von 83 Grm. krystallisirtem $MgSO_4$ in kochendem Wasser und fällt, nachdem man 5 Ccm. Salzsäure zugesetzt hat, mit 82 Grm. krystallisirtem $BaCl_2$. Man filtrirt die Flüssigkeit, überzeugt sich, dass im Filtrate kein Baryt ist (sonst muss man noch mehr $MgSO_4$ zufügen), dampft die Lösung und das Waschwasser ein, bringt die eingeengte Lösung in einen Literkolben, fügt 165 Grm. Chlorammonium und 260 Ccm. Ammoniak und Wasser bis zur Marke hinzu. Nachdem man einige Tage hat stehen lassen (und wenn nöthig, wieder filtrirt hat) ist das Gemisch fertig. Dasselbe Gemisch bereitet man leichter, indem man 100 Grm. krystallisirtes Chlormagnesium und 140 Grm. NH_4Cl, abwägt, 700 Grm. concentrirtes Ammoniak und 1500 Grm. Wasser zufügt.

2. *Als Molybdän-Ammoniumsalz.* Die Methode ist nicht anwendbar bei Gegenwart von reducirenden Substanzen und einigen organischen Säuren, z. B. Weinsäure u. a. Die Fällung geschieht mit einer Lösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure (1 Thl. in 15 Thl. Salpetersäure vom sp. G. 1,2. — Die Lösung heisst gewöhnlich Molybdänflüssigkeit). Zu der concentrirten (wenn nöthig eingedampfen) Lösung des phosphorsauren Salzes (Salzsäure und Salpetersäure können zugegen sein) fügt man einen grossen Ueberschuss der Molybdänflüssigkeit, ungefähr 40 Thl. auf 1 Thl. Phosphorsäure. Man lässt alsdann das Glas in einem (nicht höher als 40°) warmen Raume 12 Stunden stehen. Die klare Lösung prüft man von Neuem mit der Molybdänflüssigkeit (bisweilen sind zur vollständigen Ausfällung zwei oder drei Tage nöthig). Wenn man sich von der Vollständigkeit der Fällung überzeugt hat, filtrirt man durch ein kleines Filter und wäscht mit Wasser und Molybdänflüssigkeit (gleiche Theile) aus. Nach Beendigung des Auswaschens löst man den Niederschlag direct auf dem Filter mit Ammoniak und wäscht mit demselben aus. Das Filtrat fällt man, nachdem man etwas Salzsäure zugefügt hat, mit dem Magnesiagemisch nach 1. Die Methode ist genau. Man muss aber beobachten, dass die Menge der Phosphorsäure nicht gross (nicht mehr als 0,1 Gr.) ist. Wir bemerken, dass sowohl Arsensäure als auch Kieselsäure die Bestimmung hindern und deshalb, wenn sie zugegen sind, vorher entfernt werden müssen. Weniger bequem ist folgende Methode.

3. *Als Quecksilberoxydulsalz.* Das phosphorsaure Salz wird in Salpetersäure gelöst und in einer Porzellanschale mit metallischem Quecksilber erwärmt, wobei man von letzterem so viel zugibt, dass etwas ungelöst bleibt. Nachdem man auf dem Wasserbade (behufs vollständiger Entfernung der Salpetersäure) zur Trockne verdampft hat, fügt man heisses Wasser hinzu, filtrirt und wäscht aus. Den Niederschlag trocknet man, bringt ihn in einen Platintiegel, fügt kohlensaures Kalium-Natrium (und zu einer Kugel zusammengewickelt das Filter) hinzu und glüht bis zur Entfernung des Quecksilbers. Die Schmelze löst man in heissem Wasser und fällt, nachdem man mit Salzsäure neutralisirt hat nach 1.

Als Zinnoxydsalz. Man löst das Salz in Salpetersäure, fügt 9 Thl. Zinn hinzu und kocht 5—6 Stunden lang. Man wäscht zuerst durch Decantation, dann auf dem Filter. Den Niederschlag löst man in Königswasser, fügt Ammoniak und Schwefelammonium hinzu und fällt die Phosphorsäure direct nach 1 (so bewerkstelligt man die Bestimmung bei Trennungen).

4. *Als basisches Eisenoxydsalz.* Man fügt zur Lösung eine bestimmte Menge Eisenchlorid (durch Abwägen von Eisendraht), dann essigsaures Natrium und kocht. Eine saure Lösung neutralisirt man vorher mit Ammoniak. Die kochende Lösung filtrirt man, wäscht (mit Wasser, dem etwas essigsaures Ammonium zugesetzt worden ist), trocknet und glüht bei Luftzutritt. Nachdem man den Niederschlag mit Salpetersäure befeuchtet hat, glüht man denselben nochmals. Das Gewicht des Niederschlages ist, nach Abzug des genommenen Eisenoxydes, die Phosphorsäure.

5. *Als phosphorsaures Uranoxyd* (bei Gegenwart von Thonerde ist die Methode nicht anwendbar). Zur Bestimmung der Phosphorsäure ist es am besten, wenn man das Salz in essigsaurer Lösung hat. Bei Gegenwart anderer Säuren (Salzsäure, Salpetersäure) entfernt man dieselben durch Eindampfen und fügt Ammoniak und essigsaures Ammonium hinzu (wenn sich hierbei ein Niederschlag bildet, löst man denselben in Essig-

säure). Man fügt hierauf essigsaures Uranoxyd hinzu und erhitzt zum Sieden; phosphorsaures Uranoxyd-Ammoniak wird ausgefällt. Das Auswaschen geschieht anfangs durch Decantation (indem man allemal bei neuem Wasserzusatz bis zum Kochen erhitzt), dann auf dem Filter mit Wasser, dem eine geringe Menge salpetersaures Ammonium zugesetzt worden ist. Beim Glühen wird das pyrophosphorsaure Salz $(UO_2)_2P_2O_7$ gebildet, welches gewogen wird.

Die volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure geschieht mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Uranoxyd. Die Analyse beruht auf der Fällung der Phosphorsäure als phosphorsaures Uranoxyd (bei Gegenwart von Ammoniaksalzen als Uranoxyd-Ammoniak-Doppelsalz, die Menge des Urans ist aber in beiden die gleiche), den Moment des Endes der Reaction erkennt man, indem man gelbes Blutlaugensalz als Indicator benutzt. Der Titre der Uranlösung (die in einem Liter ungefähr 30 Grm. salpetersaures Uran enthält) wird mit phosphorsaurem Natrium bei Gegenwart von essigsaurem Natrium und Essigsäure (von beiden stets dieselbe Menge) in einer auf 90° erhitzten Lösung gestellt. Wenn man aus der Bürette die Uranlösung zufliessen lässt und mit dem Auge keine neue Bildung eines Niederschlages mehr bemerkt, nimmt man aus dem Glase einen Tropfen der Lösung heraus, bringt ihn in eine Porzellanschale und fügt einen Tropfen Blutlaugensalzlösung hinzu. Bei vorsichtigem Hinzufügen der Uranlösung ist der Moment des Endes der Reaction, das Auftreten der braunen Färbung, sehr genau zu beobachten. Wenn man eine Färbung beobachtet, so erhitzt man daz Glas von Neuem und probirt abermals mit Blutlaugensalz und wenn auch diesmal die braune Färbung wieder eintritt, ist der Versuch beendet. Wenn man eine Bestimmung der Phosphorsäure durch Titriren mit dieser Lösung vornimmt, so muss die Analyse unter denselben Verhältnissen, die bei der Bestimmung des Titres der Uranlösung obwalteten, vorgenommen werden. Besonders muss die Menge des essigsauren Natriums, welche die Reaction mit dem Blutlaugensalz etwas verzögert, dieselbe wie bei der Stellung des Titres sein. — Bei Gegenwart einer grösseren Kalkmenge muss man umgekehrt verfahren, d. h. man muss die Lösung des phosphorsauren Salzes zu dem Uransalz zufügen (in diesem Falle muss aber auch der Titre der Uranlösung auf demselben Wege gestellt werden).

Phosphorsaure Salze. Nachdem wir uns mit den Methoden der Phosphorsäurebestimmung bekannt gemacht haben, gehen wir jetzt zur Beurtheilung ihrer Anwendung bei der Trennung der Phosphorsäure in ihren Salzen von den Metallen über. Die Wahl der Methode hängt oft davon ab, ob es nöthig ist, entweder nur die Phosphorsäure oder nur das Metall zu bestimmen, oder ob beide bestimmt werden sollen. Aus Alkalisalzen entfernt man die Phosphorsäure mit essigsaurem Blei (das Blei mit Schwefelwasserstoff) oder mit salpetersaurem und kohlensaurem Silber (das Silber wird mit Salzsäure ausgefällt). Der Niederschlag von phosphorsaurem Blei (auch Baryum, Strontium, Calcium) wird mit Schwefelsäure (und Alkohol) zersetzt und die Phosphorsäure nach 1 bestimmt. Bei der Trennung von den Alkalien verfährt man auch so, dass man eine abgewogene Menge Magnesia zufügt, zur Trockne verdampft und glüht (behufs Entfernung der Ammoniumsalze). Aus der geglühten Masse entfernt man die Chloralkalien mit Wasser. Das Mehrgewicht (als die genommene Menge Magnesia) entspricht der Phosphorsäure. Am schwierigsten ist die Trennung der Phosphorsäure von Eisen und Thonerde,

und sind für dieselbe sehr viele Methoden vorgeschlagen worden. Zur Trennung von Thonerde fällt man die Phosphorsäure als Molybdän-Ammoniumsalz nach 2. Diese Methode wird am häufigsten zu genanntem Zwecke, sowie zur Trennung der Phosphorsäure von allen Metallen (aller Gruppen) angewendet. Die Methode der Ausfällung der Phosphorsäure als Quecksilbersalz (3) gestattet dieselbe von allen Metallen (ausser von Aluminium und Quecksilber) zu trennen, wird aber, ebenso wie die Methode der Ausfällung als Zinnsalz weniger angewendet. Wir fügen noch hinzu, dass man zur Analyse der phosphorsauren Salze des Mn, Zn, Ni, Co, das Schmelzen mit kohlensaurem Natrium und die Bestimmung der Phosphorsäure nach 1, nachdem man mit Wasser ausgelaugt und angesäuert hat, benutzt. In den Phosphoriten und in der Knochenkohle bestimmt man die Phosphorsäure gewöhnlich volumetrisch.

Anmerkung. Die Arsensäure wird als Molybdän-Ammoniumsalz, als Uransalz und als Eisenoxyd unter denselben Bedingungen, die bei den entsprechenden Methoden bei der Phosphorsäure angegeben sind, bestimmt.

Die phosphorige und unterphosphorige Säure werden bestimmt, indem sie in Phosphorsäure übergeführt werden. Der Versuch geht gut in einer zugeschmolzenen Röhre mit Salpetersäure (sp. G. = 1,3) und Erwärmen während mehrerer Stunden auf 150°. Nach dem Oeffnen der Röhre wird die Phosphorsäure nach 1 bestimmt. Eindampfen mit Salpetersäure und Bleioxyd ist weniger günstig. Die indirecte Bestimmung der phosphorigen und unterphosphorigen Säure durch Fällen mit Quecksilberchlorid und die Bestimmung der Menge des reducirten Quecksilberchlorürs, s. § 84. b (Methode von Rose).

II. **Trennung.** Von den vorhergehenden Säuren wird die Phosphorsäure getrennt, indem man die beschriebenen Bestimmungsmethoden anwendet. Die Trennung von Fluor erfordert aber eine Abänderung des Verfahrens. Die Lösung wird unter Vermeidung von Luftzutritt mit Chlorcalcium und Kalkwasser (bis zur alkalischen Reaction) gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen. Wenn man ihn gewogen hat, zersetzt man einen Theil davon, behufs Entfernung des Fluorwasserstoffes mit concentrirter Schwefelsäure. Nachdem man in dem Rückstande die Menge des Kalkes und der Phosphorsäure bestimmt hat, ergibt sich die Menge des Fluors aus der Differenz des ursprünglichen Gewichtes des Niederschlages (Verlustbestimmung). In den in Wasser unlöslichen Verbindungen, die durch Schwefelsäure nicht zersetzt werden, erfolgt die Bestimmung aus der Differenz, nachdem man alle übrigen Bestandtheile der Verbindungen bestimmt hat (so z. B. im Apatit, in der Knochenkohle u. a.).

Bor.

B = 11.

§ 126. Bor ist in zwei Modificationen: amorph und krystallinisch, bekannt. In Säuren ist dasselbe unlöslich. In der Natur findet es sich ausschliesslich als Borsäure und deren Salze.

Borsäure.

Die Borsäure, BH_3O_3, bildet schuppige Krystalle, die in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich sind; heisses Wasser löst dieselben leichter; beim Erhitzen mit Wasser (oder Alkohol) verflüchtigt sie sich. Beim Erhitzen für sich geht sie, indem sie Wasser verliert, in Borsäureanhydrid, B_2O_3, welches bei Rothgluth schmilzt und vollkommen feuerbeständig ist, über. In Lösung ist die Borsäure eine der schwächsten Säuren; bei hoher Temperatur aber verdrängt sie, da sie feuerbeständig ist, einen grossen Theil anderer Säuren. Die Salze der Borsäure, von denen die der Alkalien in Wasser löslich sind, sind vollkommen feuerbeständig: sie schmelzen beim Glühen zu einem durchsichtigen Glase (ihre Anwendung zur Analyse s. § 33, Anmerkung).

Reactionen der Borsäure. Dieselben beruhen hauptsächlich auf characteristischen Eigenschaften der Borsäure sowie ihrer flüchtigen Derivate (BFl_3 u. a.), weniger auf der Bildung unlöslicher Salze derselben.

Flammenfärbung durch flüchtige Borverbindungen. Man übergiesst Borsäure oder deren Salze (im letzteren Falle bei Gegenwart von Schwefelsäure) mit Alkohol, erwärmt etwas und zündet den Alkohol an. Die geringe Menge sich mit den Alkoholdämpfen verflüchtigender Borsäure färbt die Flamme mit characteristischer grüner Farbe, die zumal an den Rändern derselben sichtbar ist. Kupfersalze, sowie Chloräthyl, C_2H_5Cl (welches sich bilden kann, wenn die Reaction bei Gegenwart von Salzsäure oder Chlormetallen angestellt wird), geben eine der Borsäure ähnliche Färbung. Der Versuch der Flammenfärbung zur Prüfung auf Bor wird deshalb etwas anders bewerkstelligt: die trockene Borsäure oder eine andere Verbindung wird mit 4 Thln. saurem schwefelsaurem Kalium und 1 Thl. Flussspath (Fluorcalcium) gemischt. Dieses Gemisch wird mit Wasser angefeuchtet und an einem Platindrahte in die äussere Flamme der Lampe gebracht. Die Flamme färbt sich augenblicklich grün (es wird flüchtiges Fluorbor BFl_3 gebildet). Einige Borverbindungen geben schon beim Befeuchten mit Kieselfluorwasserstoffsäure (oder Kieselfluor-Ammonium) und nachherigem Erhitzen die Reaction der Flammenfärbung. Die grüne Flamme des Bors gibt ein characteristisches Spectrum, welches vier glänzende grüne Linien enthält, von denen einige mit den grünen Linien des Baryums zusammenfallen.

Einwirkung auf Curcuma. Borsäure oder lösliche borsaure Salze färben bei Gegenwart von Salzsäure Curcuma characteristisch roth; diese Färbung wird besonders nach dem Trocknen des ange-

feuchteten Papiers sichtbar. Die Färbung kommt von einer Verbindung der Borsäure mit der färbenden Substanz der Curcuma her; bei der Einwirkung von Alkalien oder kohlensauren Salzen geht sie in schwarz oder schwarzgrün über; Salzsäure stellt die ursprüngliche rothe Farbe wieder her.

Unlösliche borsaure Salze. Borsaures Baryum wird durch Einwirkung von Chlorbaryum auf eine concentrirte Lösung eines borsauren Salzes als weisser in Säuren und Ammoniumsalzen löslicher Niederschlag gebildet (er wird, wenn man eine saure Lösung mit Ammoniak neutralisirt, nicht abgeschieden).

Borsaures Silber ist ein weisser in Ammoniak und in Salpetersäure löslicher Niederschlag. Er wird nur in einer concentrirten Lösung eines borsauren Salzes gebildet. Verdünnte Lösungen geben beim Fällen mit salpetersaurem Silber einen braunen Niederschlag von Silberoxyd.

Quantitative Bestimmung.

Bor gibt keine gut bestimmbare, vollständig unlösliche Verbindung: Ausserdem kann man bei der Analyse von Borverbindungen dieselben weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung, wegen der Flüchtigkeit der Borsäure, eindampfen. Mam dampft deshalb bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium ein. In der Mehrzahl der Fälle bestimmt man deshalb die Menge des Bors (der Borsäure) aus der Differenz, wenn man die Menge der anderen Bestandtheile der zu analysirenden Substanz kennt. Eine von Strohmayer vorgeschlagene Methode zur directen Bestimmung ist auf die Bildung von schwer löslichen Borfluorkalium, $KBFl_4$, bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure und Aetzkali auf borsaure Salze gegründet, ist aber ungenau (directe Versuche ergaben im Mittel — 2%).

Silicium.

$Si = 28$.

§ 127. Silicium ist krystallinisch und amorph bekannt. Es wird durch Reduction bei sehr hoher Temperatur von Kieselfluornatrium mit Natrium oder Aluminium erhalten. Im ersteren Falle erhält man amorphes Silicium; im zweiten Falle löst sich das Silicium in dem zusammengeschmolzenen Aluminium auf und scheidet sich beim Abkühlen krystallinisch aus (in regulären Octaëdern — graphitähnliches Silicium). Krystallinisches Silicium ist nur in einer Mischung von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löslich; in Aetznatron löst es sich unter Bildung von Natriumsilicat leicht

auf. Silicium findet sich in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselerde oder kieselsaure Salze (Silicate).

Kieselerde.

Kieselsäureanhydrid, SiO_2, findet sich in der Natur krystallisirt (Quarz, Bergkrystall, Amethyst, Sand); sein sp. G. ist = 2,6. Beim heftigen Glühen der krystallisirten Kieselsäure findet eine Verringerung des specifischen Gewichtes auf 2,2 statt (bei der Analyse wird deshalb oft vorheriges Glühen angewendet, s. weiter unten). Das durch starkes Glühen des künstlich erzeugten Hydrates dargestellte Anhydrid bildet ein weisses Pulver, welches bei sehr hoher Temperatur schmilzt und das sp. G. = 2,2 hat. In der Natur finden sich ebenfalls Hydrate der Kieselsäure (mit verschiedenem Wassergehalt — Opal, Chalcedon, Achat, Feuerstein u. a.). Durch Fällen der löslichen Silicate mit Säuren wird das Hydrat $SiH_2O_3 = SiO_2 . H_2O$ erhalten (die Bedingungen s. weiter unten). Als Hydrat ist die Kieselsäure theilweise in Wasser oder besser in Säuren löslich (die Dialyse gestattet Kieselsäure in wässriger Lösung zu erhalten). Beim Erhitzen des Hydrates (auf 130°) verliert es mit dem Wasser die Fähigkeit, sich wieder in Wasser und Säuren zu lösen. Diese Operation nennt man bei der Analyse das Ueberführen der Kieselsäure in den unlöslichen Zustand. Die Kieselsäure ist vollkommen feuerbeständig; bei hoher Temperatur ist sie fähig, einen grossen Theil von Säuren aus ihren Salzen zu verdrängen (die Benutzung dieser Eigenschaft bei der Analyse s. § 123). Bei niederer Temperatur ist die Kieselsäure eine der schwächsten Säuren: Aetzalkalien, kohlensaure Salze der Alkalimetalle lösen sie unter Bildung löslicher Kalium- und Natriumsilicate auf; in Ammoniak ist sie auch etwas löslich. In kohlensaurem Ammonium ist die Kieselsäure nicht löslich ein (wichtiges Merkmal). Die kieselsauren Salze der übrigen Metalle sind in Wasser unlöslich. Bei der Einwirkung von Säuren werden die Salze leicht unter Abscheidung der Kieselsäure zersetzt. Die natürlichen Silicate sind kieselsaure Salze; ihr Gehalt an Metall und Kieselsäureanhydrid ist sehr verschieden, die einfachsten Formen lassen sich auf folgende Typen zurückführen: R_2SiO_3 und R_4SiO_4, z. B. Wollastonit, $CaSiO_3$, Olivin, Mg_2SiO_4. Die Siiicate enthalten gewöhnlich folgende Metalle: Eisen (Oxyd und Oxydul), Mangan, Aluminium, Magnesium, Calcium und die Alkalimetalle. Diese Verbindungen verhalten sich sehr verschiedenartig gegen Säuren: die einen werden, ähnlich den künstlichen Silicaten, durch dieselben leicht zersetzt, die anderen aber nicht; die Zersetzung der letzteren geschieht, indem man sie vorher entweder

in die Alkalisalze der Kieselsäure (durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium-Kalium) oder in die Baryum- oder Calciumsalze (durch Einwirkung von Aetzkalk, Aetzbaryt) überführt. Diese Fälle werden weiter unten betrachtet.

Die Reactionen der Kieselsäure und der Silicate bestehen hauptsächlich in der Abscheidung der durch ihre Eigenschaften characteristischen Kieselsäure, oder in der Bildung des weniger characteristischen Fluorsiliciums.

Abscheidung der Kieselsäure. Auf nassem Wege: durch Einwirkung von Säuren. a. *Die löslichen* kieselsauren Salze der Alkalimetalle (z. B. Wasserglas) werden durch Säuren leicht zersetzt. Wenn man Salzsäure in geringer Menge zufügt, so bildet sich ein weisser, gallertartiger Niederschlag von Kieselsäure (die Fällung ist nicht vollständig). Wenn man zu einer Lösung von kieselsaurem Kalium oder Natrium schnell und viel Salzsäure zusetzt, so wird kein Niederschlag gebildet und der grösste Theil der Kieselsäure bleibt in Lösung; nach einiger Zeit erstarrt aber die Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gallerte. Je verdünnter die Lösung ist, desto mehr bleibt bei der Fällung mit Salzsäure Kieselsäure gelöst. Wir betrachten weiter unten die Eigenschaften dieses Niederschlages.

b. Die in Wasser unlöslichen Silicate werden in Bezug auf die Abscheidung der Kieselsäure durch Säuren, in durch Säuren zersetzbare und unzersetzbare eingetheilt.

Die in Wasser unlöslichen, durch Säuren aber zersetzbaren Silicate werden, behufs Abscheidung der Kieselsäure, möglichst fein zerkleinert in einer Schale mit Salzsäure behandelt, indem man auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt; es wird gallertartiges, selten pulverförmiges Hydrat der Kieselsäure ausgeschieden. Je besser das Silicat pulverisirt ist, desto vollständiger und schneller findet die Einwirkung der Salzsäure statt. Wenn man beim Durchrühren mit einem Glasstabe keine Mineralkörnchen mehr fühlt, so ist die Zersetzung vollständig.

c. Durch Säuren nicht zersetzbare Silicate bilden die Mehrzahl.

Die Unzersetzbarkeit durch Säuren kann in derartigen Silicaten mit der Krystallisation der Kieselsäure zusammenhängen; viele von ihnen werden nach dem Glühen (wobei eine Verringerung des specifischen Gewichtes stattfindet, die wahrscheinlich von dem Uebergange in amorphe Kieselsäure herrührt, s. weiter oben) durch Säuren zersetzbar. Wir fügen noch hinzu, dass in einer zugeschmolzenen Röhre beim Erhitzen mit Schwefelsäure bis auf 250° der grösste Theil der Silicate zersetzt wird.

Die durch Säuren unzersetzbaren Silicate werden bei der Analyse gewöhnlich erst in durch Säuren zersetzbare Silicate übergeführt. Dies geschieht durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium-

Natrium [1]), mit Aetzbaryt oder Aetzkalk. Das (möglichst fein pulverisirte) Silicat wird in einem Platintiegel mit 4 Thln. kohlensaurem Kalium-Natrium geschmolzen, indem man sehr vorsichtig erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht; man verstärkt die Hitze gegen das Ende, wenn das Aufschäumen vorbei ist. Beim Schmelzen geht die Kieselsäure des Silicates in kieselsaures Kalium und Natrium, welche sich beim Behandeln der Schmelze mit Wasser lösen, über, (die Oxyde oder kohlensauren Salze der früher im Silicat enthaltenen Metalle bleiben ungelöst). Ohne zu filtriren behandelt man mit Salzsäure, die man nach und nach zufügt und durch welche die Kieselsäure als gallertartiger Niederschlag abgeschieden wird (die oben angeführten Verbindungen der übrigen Metalle werden gelöst). Bei der Anwendung von Aetzbaryt oder Kalk (wobei man 4 Thl. Silicat nimmt) wird der Versuch ebenso (aber besser in einem Silbertiegel) ausgeführt — man benutzt diese Methode gewöhnlich zur Entdeckung von Alkalimetallen (s. weiter unten) in den Silicaten, die durch Säuren nicht zersetzt werden (der vorherige Versuch gestattete nicht dieses zu thun).

Zur Bestimmung der Alkalien in Silicaten ist auch das Schmelzen des Silicates (1 Thl.) mit Chlorammonium (1 Thl.) und gefälltem kohlensaurem Calcium (8 Thl.) bequem. Die Substanzen müssen sehr gut gemischt werden; das Schmelzen geschieht erst vorsichtig, gegen das Ende zu aber mit der Gebläselampe eine halbe Stunde lang. Die Masse wird mit einer geringen Menge Wasser übergossen, aus dem Tiegel herausgenommen und dann filtrirt, im Filtrate befinden sich die Alkalimetalle und eine geringe Menge von Calciumsalzen (die Aufsuchung der Alkalien, s. § 31).

d. *Ueberführung der Kieselsäure in den unlöslichen Zustand.* Bei allen oben angegebenen Versuchen durch Fällung mit Salzsäure wird die Kieselsäure theils als gallertartiger Niederschlag erhalten, theils bleibt sie aber in Lösung. Die Trennung der Kieselsäure ist so nicht vollständig: ausserdem filtriren derartige Lösungen äusserst langsam. Behufs vollständiger Entfernung der Kieselsäure (durch Ueberführen in die unlösliche Modification) dampft man bei allen eben angegebenen Methoden, nachdem man mit Salzsäure behandelt hat, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne und rührt dabei mit einem Glasstabe öfters um (noch besser ist es, den Rückstand einige Zeit auf 130—140^0 zu erhitzen). Den Rückstand behandelt man zuerst mit rauchender Salzsäure, dann fügt man Wasser hinzu (s. § 37), wodurch die in dem Silicat enthalten gewesenen

[1]) Kohlensaures Kalium-Natrium ist der Name für ein Gemisch molekularer Mengen von kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Natrium. Man stellt es gewöhnlich durch Glühen des weinsauren Kalium-Natriums, $KNa(C_4H_4O_6)$, und Ausziehen mit Wasser dar. Man wendet das Gemisch an, da kohlensaures Natrium allein zu schwer schmilzt.

Metalloxyde (von Eisen, Aluminium, Calcium u. a.) ausgezogen werden; die Kieselsäure bleibt unlöslich zurück und bildet nach dem Filtriren und Waschen mit Wasser ein weisses, leichtes Pulver.

Die beschriebenen Reactionen werden bei der quantitativen Analyse der Silicate angewendet (s. weiter unten), hierbei muss man bei der letzten Methode auf die vollständige Entfernung der Kieselsäure beim Eindampfen zur Trockne besonders sein Augenmerk richten, da sich dieselbe sonst in den Niederschlägen vom Schwefelammonium und anderen finden kann (besonders bei der Thonerde). Ausserdem muss man nach der Abscheidung einen Controlversuch auf die Reinheit der Kieselsäure machen: die Thonerde begleitet bei sehr vielen Reactionen die Kieselsäure. Für den Controlversuch behandelt man die abgeschiedene Kieselsäure mit kochender concentrirter Salzsäure: die Thonerde geht in Lösung und kann in derselben aufgesucht werden. Es ist nicht überflüssig zu bemerken, dass es die Schwierigkeit der vollständigen Entfernung der Kieselsäure nothwendig macht, die bei der Prüfung auf Metalle in den Silicaten erhaltenen Niederschläge (besonders bei den Metallen der 1. Untergruppe der III. Gruppe) auf Kieselsäure zu untersuchen (durch Lösen in Salzsäure — Kieselsäure löst sich nicht auf). Die Prüfung auf Alkalimetalle in durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten wurde bereits erwähnt und wird auch noch weiter unten betrachtet werden.

Die Abscheidung der Kieselsäure auf trocknem Wege ist als Vorprüfung auf die Gegenwart der Kieselsäure, besonders in durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten, eine wichtige Reaction. Man schmilzt in dem Oehre eines Platindrahtes eine klare Phosphorsalzperle, bringt in dieselbe die zu untersuchende Substanz und erhitzt in der Lampe. Mit Ausnahme der Kieselsäure, welche in schmelzendem Phosphorsalz unlöslich ist, lösen sich die übrigen Bestandtheile des Silicates darin auf (s. § 40 und Anmerkung); die unlösliche Kieselerde schwimmt in der geschmolzenen Perle und behält die Form der hineingebrachten Mineralstückchen bei (Kieselskelett).

Bildung und Eigenschaften des Fluorsiliciums. Fluorwasserstoffsäure (s. § 117) löst Kieselsäure unter Bildung von Fluorsilicium. Besonders leicht löst sich amorphe Kieselsäure (die Reaction ist sehr heftig). Krystallisirte Kieselsäure und Silicate lösen sich langsamer aber vollständig: aus den Silicaten wird hierbei oft kein Fluorsilicium abgeschieden, sondern ein Kieselfluorsalz gebildet, z. B.:

$$CaSiO_3 + 6HFl = CaSiFl_6 + 3H_2O$$

Diesem wird dadurch vorgebeugt, dass man die Reaction bei Gegenwart von Schwefelsäure, die die kieselfluorwasserstoffsauren Salze unter Bildung eines schwefelsauren Salzes zersetzt, vornimmt (Fluorsilicium und Fluorwasserstoff entweichen). Die Flusssäure kann man bequem durch Fluorammonium (3 Thle. auf 1 Thl. des zerkleinerten Minerales) oder durch Fluorcalcium ersetzen. Man fügt zu dem in einer Platinschale befindlichen Gemisch dieser Salze und des Silicates concentrirte Schwefelsäure und erwärmt vorsichtig.

Ueber die Schale, in der der Versuch vorgenommen wird, bringt man an dem Oehre eines Platindrahtes einen Tropfen Wasser. Das Fluorsilicium wird bei dem Zusammentreffen mit dem Wasser zersetzt und bildet Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure (s. § 117); der Wassertropfen bedeckt sich bald mit einer dünnen weissen Haut von Kieselsäure.

Die Reactionen mit Flusssäure (Fluorammonium) bei Gegenwart von Schwefelsäure werden besonders zur Aufsuchung der Alkalimetalle in Silicaten (die durch Säuren nicht zersetzt werden) angewendet. Der Versuch wird, wie oben angegeben, ausgeführt, nach Beendigung der Reaction (der Entfernung des Siliciums als Fluorsilicium), finden sich die früher im Silicat enthalten gewesenen Metalle als schwefelsaure Salze.

Quantitative Bestimmung der Kieselsäure.

§ 128. Fast immer hat man die Kieselsäure in Silicaten zu bestimmen. Wir führen zunächst die Hauptpunkte an, deren Beobachtung bei der Analyse besonders nothwendig ist: 1. Die Zerkleinerung des zu untersuchenden Minerales muss so gut als möglich sein (s. IV. Abtheilung); 2. die Ueberführung der Kieselsäure in die unlösliche Modification ist besonders wichtig; 3. Vorsichtsmassregeln beim Glühen (Einwickeln in das Filter); 4. Prüfung auf die Reinheit der erhaltenen Kieselsäure, wie weiter unten angegeben ist. Die Metalle werden nach der Abscheidung der Kieselsäure in salzsaurer Lösung erhalten und auf gewöhnlichen Wegen getrennt; eine Abänderung dieser Trennung ist in der IV. Abtheilung bei den Beispielen angegeben.

1. *Silicate, welche durch Säuren zersetzt werden* (die in Wasser löslichen und viele von den unlöslichen). Das gut zerkleinerte Silicat (welches vorher getrocknet oder geglüht wurde) wird in einer Platin- oder Porzellanschalle mit Hilfe eines Glasstabes mit einer geringen Menge Wasser innig gemischt, mit Salzsäure übergossen (bei Gegenwart von Blei oder Silber mit Salpetersäure), und auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren mit einem Glasstabe erwärmt. Die Reaction ist beendet, wenn man mit dem Glasstabe keine unveränderten Mineralkörnchen mehr fühlt und beim Umrühren keine Geräusche mehr hörbar sind. Bezüglich der Dauer des Erwärmens und auch bezüglich des äusseren Ansehens der abgeschiedenen Kieselsäure (gallertartige oder pulverförmige) verhalten sich die Silicate verschieden. Wenn die Zersetzung beendet ist, dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne; es ist nothwendig, dass die Salzsäure vollständig entfernt ist, (bisweilen erreicht man dies nur dadurch, dass man, wenn man eingedampft hat, mit Wasser befeuchtet und von Neuem zur Trockne dampft). Man kann die Operation abkürzen (aber dies ist nicht so gut), wenn man den Rückstand auf 130—140° erhitzt. Wenn die Schale abgekühlt ist, befeuchtet man den Rückstand mit Salzsäure, rührt um, lässt eine halbe Stunde stehen, erwärmt auf dem Wasserbade und behandelt mit heissem Wasser. Die Kieselsäure wäscht man durch Decantition mit heissem Wasser, indem man gut mit einem Glasstabe umrührt; schliesslich wäscht man sie auf dem Filter mit heissem Wasser. Der gut ausgetrocknete Niederschlag wird geglüht, am besten, indem man ihn in das Filter einwickelt, anfangs vorsichtig, dann (wenn das Filter verbrannt ist) mög-

lichst stark (das Hydrat der Kieselsäure verliert nur sehr schwer Wasser). Das Abkühlen des Tiegels muss in einem Exsiccator geschehen (die Kieselsäure ist sehr hygroscopisch). Nach dem Wägen prüft man auf die Reinheit der Kieselsäure durch Kochen mit concentrirter Salzsäure; man filtrirt, wäscht und wiegt von Neuem.

Nach der Methode von Mitscherlich erhitzt man das fein pulverisirte Silicat in einer zugeschmolzenen Röhre von böhmischem (schwer schmelzbarem) Glas mit concentrirter Schwefelsäure (3 Thl. H_2SO_4 und 1 Thl. H_2O) 2 Stunden auf 210°. Nach Beendigung der Zersetzung, wenn man die Röhre geöffnet, verfährt man wie oben (man dampft zur Trockne u. s. w.). Die Methode ist besonders bequem bei der Bestimmung des Eisenoxydules in Silicaten.

Silicate, welche durch Säuren nicht zersetzt werden. 2. *Schmelzen mit kohlensaurem Kalium-Natrium.* Das möglichst fein pulverisirte Silicat wird mit 4 Thl. kohlensaurem Kalium-Natrium oder kohlensaurem Natrium gemischt. Das Mischen geschieht mit einem Glasstabe in einem Platintiegel, und den Glasstab spült man mit kohlensaurem Kalium-Natrium ab (das Gemisch darf nicht mehr als die Hälfte des Tiegels einnehmen). Anfangs gibt man geringe Hitze, damit man eine zusammengebackene, poröse Masse erhält, aus welcher die Kohlensäure ruhig entweichen kann. Nach Beendigung der Kohlensäureausscheidung erwärmt man stärker, bis zum Schmelzen des Tiegelinhaltes. Den glühenden Tiegel stellt man auf ein reines, dickes Eisenblech; bei der schnellen Abkühlung löst sich die Masse von den Wandungen des Tiegels los. Die Schmelze bringt man in ein Glas (wenn die Schmelze nicht gut vom Tiegel abging, zusammen mit dem Tiegel), übergiesst mit Wasser und fügt, nachdem man das Glas mit einem grossen Uhrglase bedeckt hat, Salzsäure hinzu. Nach Beendigung der Reaction spült man das Uhrglas mit Wasser ab (nimmt den Tiegel heraus und spült ihn ebenfalls ab). Beim Erwärmen des Glases löst sich die Schmelze (entweder vollkommen oder nicht); man unterbricht das Erwärmen, wenn alle gelöste Kohlensäure entwichen ist, bringt die Lösung in eine Porzellanschale, dampft zur Trockne und verfährt weiter wie in 1 angegeben. Wenn die Zersetzung des Silicates nicht vollständig ist, was man, wenn man mit einem Glasstabe beim Eindampfen umrührt, bemerkt (s. bei 1), so ist es am besten, die Analyse von Neuem zu machen oder, was nicht so gut ist, den Rückstand abzufiltriren, die Menge des nicht aufgeschlossenen Silicates zu bestimmen und von der zur Analyse genommenen Menge abzuziehen. — Wir halten es nicht für überflüssig, zu bemerken, dass der trockene Rückstand der Kieselsäure einige Male mit rauchender Salzsäure behandelt, von Neuem ausgewaschen, geglüht und gewogen werden muss. Ausserdem ist bei der Fällung der Thonerde des Silicates immer Kieselsäure, welche nach dem zweimaligen Behandeln mit Salzsäure zurückbleibt (die gewogen und der Gesammtmenge zugerechnet wird).

Zur Bestimmung der Alkalimetalle in durch Säuren unzersetzbaren Silicaten wendet man folgende Methoden an:

3. *Glühen mit Baryt, Kalk* u. s. w. Beim Glühen der Silicate mit kohlensaurem Baryum muss man sehr hohe Temperatur, die durch gewöhnliche Mittel nicht zu erreichen ist, anwenden; die Reaction mit Aetzbaryt geht leichter. Man nimmt 4 Thl. entwässerten Aetzbaryt (durch Erhitzen von krystallisirtem erhalten) auf 1 Thl. Silicat. Man bedeckt das Gemisch in dem Tiegel mit einer Schicht von kohlensaurem Baryum. Das Glühen geschieht am besten in einem Silbertiegel, wobei die Masse

selten schmilzt, sondern nur zusammenbäckt. Der Tiegel wird mit der Schmelze in einem Glase mit Wasser behandelt, dann Salzsäure zugefügt und wie in 1 angegeben, weiter verfahren. Die Zersetzung mit Aetzkalk wird unter denselben Bedingungen, wie die Zersetzung mit Aetzbaryt, bewerkstelligt. In neuerer Zeit ist vorgeschlagen worden, die Reaction bei Gegenwart von Chlorbaryum, wenn man mit Aetzbaryt schmilzt, oder bei Gegenwart von Chlorcalcium, wenn man mit Aetzkalk (oder kohlensaurem Calcium) schmilzt, zu bewerkstelligen, ebenso ist das Schmelzen mit Chlorammonium (1 Thl.) und gefälltem kohlensauren Calcium (8 Thl.) vorgeschlagen worden. Das Hinzufügen der Chlormetalle hat den Zweck, die Masse leichter schmelzbar zu machen. Die Chlormetalle gehen beim Schmelzen, durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft, in Oxyde über.

4. *Mit Fluorwasserstoffsäure.* Das fein pulverisirte Silicat wird mit concentrirter rauchender Flusssäure übergossen und mit einem Platindrahte in der Schale umgerührt. Nachdem man einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt hat, fügt man etwas Schwefelsäure (die mit 1 Thl. Wasser verdünnt ist) und zwar so viel zu, dass sie hinreichend ist, mit den Metallen des Silicates schwefelsaure Salze zu bilden, dampft dann zur Trockne und glüht bis zur Entfernung der Schwefelsäure. Das Silicium wird als Fluorsilicium ausgetrieben und ebenso der Fluorwasserstoff entfernt. Die abgekühlte Masse befeuchtet man mit concentrirter Salzsäure, lässt ungefähr eine Stunde stehen, verdünnt mit Wasser und erwärmt vorsichtig, hierbei muss (bei guter Arbeit) alles gelöst werden. Wenn ein Rückstand bleibt, behandelt man denselben von Neuem mit Fluorwasserstoffsäure, wie oben angegeben (in der IV. Abtheilung bei den Beispielen ist noch eine andere Methode zur Zersetzung der Sillicate mit Flussspath angegeben). Die Anwendung von gasförmigem Fluorwasserstoff gestattet eine Vereinfachung der Methode Man bringt in einen Bleikasten Flussspath und Schwefelsäure; die Platinschale mit dem Silicat und zugefügter Schwefelsäure stellt man auf einen Bleiring, der ungefähr halb so hoch als der Kasten ist. Der Kasten wird mit einem Bleideckel geschlossen und wird einige Tage an einem warmen Orte stehen gelassen. Nach Beendigung der Reaction dampft man mit concentrirter Schwefelsäure (indem man die Schale, in der die Zersetzung des Silicates vorgenommen wurde, in eine etwas grössere Platinschale stellt) ein, und glüht wie im vorhergehenden Falle. Bei diesen Versuchen kann man auch die Bestimmung der Kieselsäure bewerkstelligen, indem man einen Platinapparat anwendet, in dem das Fluorsilicium durch Ammoniak verschluckt und als Kieselfluorkalium nach § 117 bestimmt wird. Bequem und genau ist auch die Zersetzung der Silicate mit Fluorammonium (4 Thle.). Das mit Schwefelsäure befeuchtete Gemisch wird auf einem Wasserbade und dann auf freiem Feuer bis zur Entfernung des grössten Theiles der Schwefelsäure erhitzt. Die weitere Behandlung ist wie oben angegeben. (Die Anwendung des sauren Fluorkaliums zur Analyse der Silicate, s. § 70).

II. **Trennungen.** Nachdem wir die Trennung der Kieselsäure von den Metallen betrachtet haben, müssen wir auch ihre Trennung von den Metalloïden kennen lernen. Nach dem allgemeinen Verfahren bei der Analyse, durch Zersetzung mit Salzsäure oder Salpetersäure oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium-Natrium und weiterem Behandeln wird die Kieselsäure von allen Säuren getrennt. Bei Fluor und Bor muss man nur das Schmelzen anwenden. Bei der Trennung von Fluor verfährt man mit der erhaltenen Schmelze etwas anders als gewöhnlich.

Man kocht die Schmelze mit Wasser, filtrirt und wäscht den Niederschlag zuerst mit heissem Wasser und dann mit kohlensaurem Ammonium (das man von Zeit zu Zeit zufügt), wäscht den Niederschlag beim Filtriren mit kohlensaurem Ammonium, und bestimmt im Filtrate das Fluor nach § 117. Alle vorherigen Niederschläge werden gesammelt und zur Bestimmung der Kieselsäure nach § 128. 1. behandelt. Oft findet sich in den Silicaten zusammen mit Fluor Phosphorsäure. Man verfährt in diesem Falle wie bereits angegeben: Die nach der Fällung mit kohlensaurem Ammonium erhaltene Lösung säuert man mit Salzsäure an und fällt mit Chlorcalcium. Der ausgewaschene Niederschlag wird nach dem Glühen mit Essigsäure behandelt (s. § 117), zur Trockne verdampft und mit Wasser ausgezogen. Der Rückstand (Fluorcalcium und phosphorsaures Calcium) wird getrocknet, geglüht und gewogen. Nachdem man mit Schwefelsäure behandelt hat (wobei Fluorwasserstoff entweicht) bestimmt man im Rückstande Calcium und Phosphorsäure nach § 125 und findet das Fluor aus der Differenz. Wir bemerken, dass bei dieser Methode oft nicht alle Phosphorsäure aus dem Silicate abgetrennt wird; nach der Entfernung der Kieselsäure (aus den erhaltenen Rückständen) kann in der Lösung bei der Trennung der Metalle auch der Rest der Phosphorsäure bestimmt werden. Die Trennung von Titansäure ist sehr schwierig: man bestimmt die Kieselsäure deshalb oft aus der Differenz (indem man mit Fluorwasserstoffsäure behandelt und das Silicium als Fluorsilicium austreibt). Bei der directen Bestimmung schmilzt man, wenn man es kann, mit saurem schwefelsaurem Kalium: nach dem Abkühlen behandelt man mit Wasser, filtrirt und bestimmt die Kieselsäure. Die Titansäure scheidet man aus dem Filtrate durch Kochen ab (s. § 70).

Anhang.

§ 129. **Die qualitative Analyse der Silicate.** Die Gegenwart der Kieselsäure kennzeichnet sich gewöhnlich durch die Bildung des Kieselskeletts beim Schmelzen mit Phosphorsalz (s. § 127). Bei der Analyse erwärmt man das fein pulverisirte Silicat einige Zeit mit Salzsäure bis fast zum Sieden: hierbei zersetzt es sich 1. vollständig oder 2. theilweise (z. B. viele Gesteine, die Silicate enthalten) oder 3. gar nicht. Wir betrachten diese Fälle einzeln.

1. Das Silicat wird durch Salzsäure vollkommen zersetzt, das Behandeln mit Salzsäure und die Entfernung der Kieselsäure geschieht nach § 128 (b und c). Die Metalle werden in der salzsauren Lösung nach dem gewöhnlichen Gange aufgesucht (s. § 109). Die abgeschiedene Kieselsäure muss einer Untersuchung, wie in § 128 c angegeben, unterworfen werden.

Oft findet sich mit ihr Titansäure (auch in Lösung bei den Metallen), Thonerde, bisweilen schwefelsaures Baryum, Strontium. Am besten ist es, die Kieselsäure mit Fluorwasserstoff zu behandeln, und nach der Entfernung des Siliciums und Glühen des Niederschlages, denselben mit saurem schwefelsaurem Kalium zu schmelzen und die Schmelze mit kaltem Wasser zu behandeln. Der unlösliche Rückstand ist schwe-

felsaures Baryum oder Strontium, welche nach § 22, § 24 u. § 25 untersucht werden; die Lösung lässt beim Kochen Titansäure fallen (s. § 70), das Filtrat von derselben gibt auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von Thonerde.

2. Bei unvollständiger Zersetzung des Silicates mit Salzsäure wird das Behandeln mit derselben wie in 1. bewerkstelligt. Wenn das Silicat durch Salzsäure nicht weiter zersetzt wird, giesst man die Lösung von dem Rückstande ab und untersucht (nach der Entfernung der gelösten Kieselsäure) die in ihr enthaltenen Metalle. Den in Salzsäure unlöslichen Rückstand wäscht man mit Wasser, kocht mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium (zur Entfernung der bereits abgeschiedenen Kieselsäure) und verfährt nach dem Filtriren und Auswaschen des Rückstandes weiter wie in 3.

3. Wenn das Silicat durch Säuren nicht zersetzt wird, so schmilzt man einen Theil davon mit kohlensaurem Kalium-Natrium nach § 128 c. Einen Theil der Schmelze hebt man auf (s. weiter unten), den anderen behandelt man mit Wasser und Salzsäure nach § 128 d. Nachdem man die Kieselsäure entfernt hat (die Prüfung auf die Reinheit derselben ist wie in den vorhergehenden Fällen) untersucht man die Lösung auf Metalle nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse, § 109. In einer anderen Portion des Minerales prüft man auf die Alkalimetalle, indem man, was am einfachsten ist, eine halbe Stunde in einem Silbertiegel mit 4 Thl. Aetzbaryt glüht. Die Schmelze löst man in Wasser und Salzsäure, fällt mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium. Das Filtrat dampft man zur Trockne und glüht. Nachdem man in Wasser gelöst und noch ein Mal mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium gefällt und das Filtrat wieder zur Trockne verdampft und geglüht hat, prüft man auf die Alkalien nach § 15. Die Methode des Schmelzens mit Chlorammonium und kohlensaurem Calcium und das Behandeln der Schmelze behufs Aufsuchung der Alkalimetalle ist in § 128 c angegeben.

Ausser den Metallen enthalten die Silicate oft Metalloïde. Bei dem Behandeln mit Salzsäure werden Kohlensäure (nach § 130) und Schwefelwasserstoff (aus Schwefelmetallen) an dem Geruch und den in § 118 angegebenen Reactionen erkannt. Hierauf werden in einzelnen kleinen Portionen der salzsauren Lösung, entweder der nach 1 erhaltenen (weiter unten mit 1 bezeichnet), oder in einem Theile der nach 3 erhaltenen Schmelze (weiter unten einfach mit 3 bezeichnet) durch folgende Proben aufgesucht:

Schwefelsäure in 1. Durch Fällen mit Chlorbaryum, in 3, nachdem man vorher mit Salzsäure angesäuert hat.

Arsensäure und Phosphorsäure. In 1: nachdem man mit

Wasser verdünnt hat, fällt man mit Schwefelwasserstoff (indem man auf 70° erwärmt), dampft das Filtrat mit Salpetersäure zur Trockne, zieht mit Salpetersäure und Wasser aus und fällt, nach § 65 mit molybdänsaurem Ammonium. In 3: säuert man mit Salzsäure an und verfährt wie vorhergehend.

Borsäure. In 1: man schmilzt das Mineral in einem Platinlöffelchen mit kohlensaurem Kalium-Natrium und prüft, nachdem man die Schmelze mit Wasser ausgezogen hat, auf Borsäure mit Curcumapapier oder in der Alkoholflamme nach § 126. In 3: wenn man bereits die Schmelze mit kohlensaurem Kalium-Natrium hat, stellt man die Reaction direct an.

Chlor. In 1: man löst das Mineral am bequemsten in Salpetersäure und prüft mit salpetersaurem Silber nach § 75. In 3: ebenfalls, nachdem man mit Salpetersäure angesäuert hat.

Fluor. In 1: man prüft nach § 117. In 3: Nachdem man mit Salzsäure angesäuert und die Kohlensäure entfernt hat, sättigt man die warme Flüssigkeit mit Ammoniak, filtrirt in einen Kolben und fügt zu der noch warmen Flüssigkeit Chlorcalcium, den Kolben lässt man verschlossen stehen. Der sich gebildet habende Niederschlag von Fluorcalcium wird nach § 117 untersucht.

Kohlenstoff.

$C = 12.$

§ 130. Der Kohlenstoff bildet mehrere allotropische Modificationen. Krystallisirt ist er unter dem Namen Diamant und Graphit bekannt. In der Steinkohle, in der gewöhnlichen Kohle, im Anthracit, im Russe u. a. ist der Kohlenstoff amorph; abgesehen von den mineralischen Bestandtheilen dieser Körper (Asche) enthalten dieselben ausser dem Kohlenstoffe Wasserstoff, Sauerstoff und oft auch Stickstoff. Durch Einwirkung hoher Temperatur können alle Modificationen des Kohlenstoffes in den Graphit übergehen. Der amorphe Kohlenstoff absorbirt leicht Gase, riechende und färbende Substanzen (Anwendung der Thierkohle zur Entfärbung von Flüssigkeiten). Alle Modificationen des Kohlenstoffes sind in Säuren unlöslich und Chlor wirkt auf dieselben nicht ein. Bei der Oxydation mit Sauerstoff oder Luft bei hoher Temperatur verbrennt der Kohlenstoff mehr oder weniger schwer zu Kohlensäure; auf nassem Wege werden nicht alle Modificationen des Kohlenstoffes oxydirt. Von den ausserordentlich verschiedenartigen Verbindungen des Koh-

lenstoffes (wir erinnern an die sogenannten organischen Verbindungen) betrachten wir nur die Sauerstoffverbindungen, hauptsächlich die Kohlensäure.

Kohlenoxyd bildet ein farbloses, an der Luft mit bläulicher Flamme (characteristisches Kennzeichen) zu Kohlensäure verbrennendes Gas. Als weitere characteristische Eigenschaft dieses Gases erwähnen wir die Absorption desselben von einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure (es wird dabei die Verbindung $Cu_2Cl_2 . CO + 2H_2O$ gebildet); beim Kochen der Lösung (sogar schon beim Verdünnen mit Wasser) entweicht das Kohlenoxyd wieder.

Kohlensäure.

Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas; durch Druck (bei 0^0 verlangt sie 36 Atmosphären) und Abkühlung verdichtet sie sich zu einer Flüssigkeit. Beim schnellen Verdunsten der flüssigen Kohlensäure wird die Temperatur bis auf -80^0 erniedrigt und dabei erhält man die Kohlensäure in fester Form. Die gasförmige Kohlensäure löst sich in Wasser; die wässrige Lösung färbt blaues Lakmuspapier characteristisch dunkelroth. Die Kohlensäure gibt kein Hydrat. Sie ist eine schwache Säure; viele Metalle geben keine kohlensauren Salze (z. B. Aluminium u. a.); für andere sind nur basische Salze bekannt. Von den Salzen der Kohlensäure sind nur die der Alkalimetalle (ein characteristisches Merkmal für dieselben) und das des Thalliumoxyduls löslich. Bei der Fällung der Lösungen der übrigen Metallsalze mit kohlensauren Alkalien werden alle gefällt (theils als kohlensaure Salze, theils als Oxyde). Die Alkalimetalle geben auch saure kohlensaure Salze, z. B. $NaHCO_3$, die unter Abscheidung von Kohlensäure und Bildung von neutralem kohlensaurem Salz leicht löslich sind. Eine wässrige Lösung von Kohlensäure löst auch die kohlensauren Salze von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium. Die kohlensauren Salze werden mit Ausschluss der Alkalimetallsalze und der Baryumsalze bei hoher Temperatur zersetzt; gewöhnlich werden hierbei die Metalloxyde erhalten.

Die Reactionen der Kohlensäure und ihrer Salze bestehen hauptsächlich in der Abscheidung der Kohlensäure; weniger characteristisch ist die Erhaltung einiger unlöslicher Salze derselben.

Unlösliche Salze. Kohlensäure erzeugt in Baryt- oder Kalkwasser (oder in einer Lösung von Chlorbaryum oder -Calcium bei Gegenwart von Ammoniak) weisse Niederschläge von kohlensaurem Calcium oder kohlensaurem Baryum; die Basen werden im Ueberschusse angewendet, um die Möglichkeit der Lösung der Niederschläge zu beseitigen. Eigenschaften der kohlensauren Salze des Calciums und Baryums sind die Löslichkeit in Säuren unter Aufbrausen, wie weiter unten betrachtet wird.

Die Abscheidung der Kohlensäure aus ihren Salzen geschieht sehr leicht: alle Säuren (mit Ausschluss von Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Borsäure) scheiden Kohlensäure aus. Wenn man Salzsäure oder irgend eine andere Säure zufügt, so wird Kohlensäure unter Aufbrausen (besonders beim Erwärmen) ausgetrieben. Das ausgetriebene Gas ist farblos und färbt Lakmuspapier himbeerroth. Als Controlversuch leitet man das entwickelte Gas in Baryt- oder Kalkwasser, wie oben angegeben.

Quantitative Bestimmung.

Freie Kohlensäure. 1. *In Gasgemischen.* Wenn in einem Gemisch hinreichend Kohlensäure vorhanden ist, lässt man, nachdem man das Volumen des zu untersuchenden Gases in einer ausgemessenen Röhre unter Quecksilber bestimmt hat, die Kohlensäure entweder durch eine Lösung oder eine Kugel von festem und mit Wasser angefeuchtetem Kalihydrat absorbiren. Die Kugel wird an einem Platindrahte hineingebracht. Die Volumenverringerung des Gases entspricht dem Volumen Kohlensäure. Die Manipulationen der Bestimmung werden bei der Gasanalyse erklärt. Bei einer geringen Kohlensäuremenge in einem Gemische, wie z. B. in der Luft, wird das Verfahren abgeändert; weiter unter werden diesbezügliche Anweisungen gegeben werden.

2. *In wässriger Lösung* wird die Kohlensäure auf *gewichtsanalytischem Wege* durch Fällen der kohlensauren Salze des Calciums oder Baryums bestimmt. Die Lösung des Chlorbaryums (oder Chlorcalciums) wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt, bis zum Kochen erhitzt und von dem sich gebildet habenden Niederschlage ohne Luftzutritt abfiltrirt; die auf diese Weise frisch bereitete Lösung wird mit einem abgemessenen Volumen der Kohlensäurelösung gefällt und auf dem Wasserbade erwärmt. Das kohlensaure Baryum wird filtrirt, gewaschen und gewogen.

Die Methoden der *volumetrischen* Bestimmung der Kohlensäure sind einfach: die Fällung eines abgemessenen Volumens der Lösung mit titrirtem Barytwasser (die Bestimmung des Titres desselben geschieht mit Oxalsäure, das Verfahren wird in der weiteren Beschreibung erklärt), oder Kalkwasser. Der Versuch wird in einem Glase mit gut schliessendem Pfropfen vorgenommen. Beim Stehen wird der gebildete Niederschlag von kohlensaurem Baryum nach einiger Zeit krystallinisch. Der Ueberschuss von Barytwasser wird mit Oxalsäure bestimmt. Man nimmt aus dem Glase mit einer Pipette eine bestimmte Menge der Lösung heraus und fügt titrirte Oxalsäurelösung hinzu (dieselbe wird durch Auflösen von 2,8636 Gr. Oxalsäure in einem Liter Wasser bereitet). Zur Bestimmung des Endes der Reaction dient Curcumapapier[1]) als Indicator; so lange noch ein Ueberschuss von Barytwasser da ist, färbt ein aus dem Glase genommener Tropfen der Lösung das Papier braun. Das Verschwinden der braunen Färbung ist der Moment des Endes der Reaction (man kann auch direct zu der Flüssigkeit ein paar Tropfen Cur-

[1]) Als Indicator für diese Bestimmung ist auch Lakmustinktur (der Lakmus muss vorher mit Alkohol extrahirt sein) und Rosolsäure vorgeschlagen worden.

cumalösung zufügen). Wenn man den Ueberschuss des Aetzbaryts in der zur Analyse genommenen Portion kennt, berechnet man denselben auf das gesammte Volumen der Flüssigkeit (es wurden zu Anfang des Versuches ausgemessene Mengen Barytwasser und Kohlensäurelösung genommen). Der Unterschied in der Menge des zu dem Versuche genommenen Aetzbaryts entspricht der Menge der Kohlensäure. Diese Methode (von Pettenkofer) wird auch zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft angewendet. Nachdem man dieselbe in ein Gefäss von bestimmtem Inhalte (9—10 Liter) gepumpt hat, fügt man eine gemessene Menge von titrirtem Barytwasser hinzu, verschliesst, schüttelt um, lässt absetzen und verfährt wie oben.

In kohlensauren Salzen wird die Kohlensäure durch Austreibung aus diesen Salzen bestimmt (Bestimmung aus der Differenz); auch indem man sie austreibt und absorbiren lässt.

1. *Bestimmung aus dem Verlust. Durch Glühen.* Die Bestimmung der Kohlensäure aus dem Verluste kann in einigen Fällen durch directes Glühen erfolgen (bei Zink-, Cadmium-, Blei-, Kupfer-, Magnesium- u. a. Salzen); der Verlust in dem Gewichte des Tiegels entspricht der Menge der Kohlensäure. Bei Salzen, welche Krystallisationswasser enthalten, geschieht das Glühen in einer gewogenen Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die mit einem Chlorcalciumrohre zur Aufnahme des Wassers (s. weiter unten), welches mit gewogen wird, verbunden wird. Wenn das Glühen beendet ist, ist der Verlust der Kugelröhre = der Menge der Kohlensäure + Wasser; das Mehrgewicht der Chlorcalciumröhre ergibt die Menge des Wassers. Die Differenz ist die Menge der Kohlensäure. Die Methode des Glühens ändert man auch dahin ab, dass man das zu analysirende Salz mit irgendeiner feuerbeständigen Säure oder was am besten ist, mit 4 Thl. geschmolzenen Borax glüht. Nachdem man das kohlensaure Salz abgewogen, eine gewogene Menge geschmolzenen Borax hinzugefügt und von Neuem gewogen hat, glüht man. Die Differenz im Gewicht nach dem Glühen entspricht der Menge der Kohlensäure.

Durch Austreibung mit Säuren. Diese Methode erfordert einen besonderen Apparat: es sind deren sehr viele vorgeschlagen worden, alle sind auf Betrachtungen, die aus dem Folgenden verständlich werden, gegründet. Der Apparat besteht aus einem Becherkolben von nicht mehr als 100 Ccm. Inhalt (sonst wird er zu schwer). Den Hals desselben verschliesst man mit einem doppelt durchbohrten Kork: in die eine Oeffnung bringt man eine bis auf den Boden des Kolbens gehende, am Ende umgebogene und ausgezogene Glasröhre (sie dient zum Eintrit der Luft, s. weiter unten); in die andere Oeffnung des Korkes bringt man ein Chlorcalciumrohr (zum Trocknen der ausgetriebenen Kohlensäure). Den Apparat füllt man bis $^1/_3$ mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure, 5 Thl. Wasser). Um den Hals des Kolbens wickelt man einen Platindraht, an welchen man eine kleine, an einem Ende zugeschmolzene Röhre (zur Aufnahme der Substanz) befestigt. Ist der Apparat so vorgerichtet, wägt man ihn, in die kleine Röhre bringt man alsdann die Substanz (am besten in einem einzigen Stück und nicht als Pulver) und wägt von Neuem (die Differenz in den beiden Wägungen ist das Gewicht der Substanz). Man nimmt den Apparat nebst den Gewichten herunter, wickelt den Platindraht auf, öffnet den Pfropfen, wirft das Röhrchen mit der Substanz in den Kolben und verschliesst denselben sofort wieder. Dann lässt man den Apparat so lange stehen, bis das angewendete kohlensaure Salz vollkommen gelöst ist (die dabei ent-

wickelte Kohlensäure kann nicht anders als durch das Chlorcalciumrohr entweichen). Hierauf befestigt man an das Ende des Chlorcalciumrohres einen Kautschuckschlauch und saugt unter gleichzeitigem gelindem Erwärmen, ganz langsam — am besten mit einem Aspirator — Luft hindurch. Bei dem Hindurchgehen verdrängt die Luft die Kohlensäure aus der Lösung und aus dem Kolben. Nach 5 Minuten langem Durchleiten lässt man den Apparat abkühlen und wägt ihn. — Der Verlust in dem Gewichte entspricht der Menge der Kohlensäure.

2. *Bestimmung der Kohlensäure durch Austreibung und Absorption derselben.* Diese Methode ist eine der genauesten. Zur Absorption der Kohlensäure benutzt man vorzugsweise eine concentrirte Aetzkalilösung (1 Thl. KHO auf 2 Thl. Wasser), welche sich in einem besonderen, unter dem Namen Kaliapparat (Liebig'scher, s. VI. Abtheilung) bekanntem Apparate befindet. Der Kaliapparat wird gewöhnlich noch mit einem kleinen Röhrchen, welches mit Aetzkalistückchen angefüllt ist (zur Zurückhaltung von Wasserdämpfen, die bei einem schnellen Gasstrome aus der Lösung des Aetzkalis entweichen können) verbunden.[1]) Zur Bestimmung der Kohlensäure stellt man folgendermassen den Apparat zusammen: Den Kolben, in dem die Zersetzung des kohlensauren Salzes geschieht, verschliesst man mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen; durch die eine Oeffnung führt man eine Röhre bis auf den Boden des Kolbens und versieht dieselbe an ihrem oberen Ende mit einem Trichter (zur Zufügung der Säure), durch die andere Oeffnung steckt man eine Gasleitungsröhre, die mit einem Chlorcalciumrohre (zum Trocknen der Kohlensäure) verbunden wird. Das Chlorcalciumrohr verbindet man mit dem Kaliapparat, der mit der Aetzkalilösung gefüllt und gewogen worden ist (oder mit einer Röhre, die mit Natronkalk gefüllt ist). Nachdem der Apparat so zusammengestellt ist, bringt man (in einem Glasröhrchen) die abgewogene Menge des kohlensauren Salzes in den Kolben, erwärmt mit Wasser und fügt etwas Säure hinzu. Die ausgetriebene Kohlensäure wird, nachdem sie in dem Chlorcalciumrohre getrocknet worden ist, in dem Kaliapparate absorbirt. Wenn die Entwicklung der Kohlensäure aufgehört hat (was man an dem Aufhören des Durgehens von Blasen durch den Kaliapparat sieht) verbindet man einen Kautschuckschlauch mit dem Kaliapparat und saugt mit Hilfe eines Aspirators vorsichtig Luft durch den Apparat, um alle in demselben befindliche Kohlensäure durch Luft zu verdrängen und in dem Kaliapparat aufzufangen. Das Mehrgewicht des Kaliapparates entspricht der Menge der Kohlensäure.

Im Anschluss hieran erwähnen wir, dass viele kohlensauren Salze direct auf volumetrischen Wege analysirt werden können (z. B. die Alkalisalze, s. Alkalimetrie § 18).

[1]) Weniger bequem zur Absorption der Kohlensäure ist die Anwendung von Natronkalk (Mulder); man bringt den Natronkalk in eine U-Röhre.

Wasserstoff, Sauerstoff.

H = 1. O = 16.

§ 131. Wasserstoff ist ein farbloses Gas von dem sp. G. = 0,06926; er ist das leichteste Gas. An der Luft entzündet, verbrennt er (dies ist ein characteristisches Merkmal) und verwandelt sich in Wasser. Unter gewissen Bedingungen wird aus Wasserstoff und Luft oder Sauerstoff ein beim Entzünden explodirendes Gemisch (Knallgas) gebildet. Der Wasserstoff reducirt bei hoher Temperatur viele Metalloxyde und Chlorverbindungen; im Entstehungsmomente durch Einwirkung von Zink auf Salzsäure (oder anders, z. B. in alkalischer Lösung) finden Reductionsreactionen statt.

Sauerstoff ist ein farbloses Gas, sp. G. = 1,10563. Sauerstoff ist nicht brennbar, er unterhält aber die Verbrennung: ein glimmender Spahn entzündet sich und verbrennt bei Gegenwart von Sauerstoff, dies ist ein qualitatives Kennzeichen für Sauerstoff (Stickstoffoxydul gibt dieselbe Erscheinung). Der Sauerstoff verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit vielen leicht oxydirbaren Substanzen. Diese Eigenschaft benutzt man zur Bestimmung desselben in Gasgemischen (man wendet Phosphor oder Pyrogallussäure, $C_6H_3(HO)_3$, letztere in Aetzkali gelöst, an); die Menge des gelösten Sauerstoffes in einer wässrigen Lösung (z. B. bei der Wasseranalyse) bestimmt man am besten mit hydroschwefligsaurem Natrium, Na_2SO_4 (als Indicator dient Indigo).

Ozon ist eine Modification des Sauerstoffes: er bildet sich durch den Einfluss electrischer Funken auf Sauerstoff oder wird (zusammen mit Sauerstoff) bei der Zersetzung einiger Ueberoxyde gebildet. Ozon bildet sich ausserdem bei der Oxydation des Phosphors an der Luft bei Gegenwart von Wasser u. s. w. Die Dichte des Ozons ist $^1/_3$ grösser als die des Sauerstoffes. Beim Erhitzen des Ozons geht er in gewöhnlichen Sauerstoff über. Bei gewöhnlicher Temperatur gehen die Oxydationsreactionen mit demselben bei weitem energischer als mit Sauerstoff. Characteristisch für ihn ist die Abscheidung von Jod aus Jodkalium. Zur Reaction auf Ozon benutzt man Papier, welches mit Stärkekleister und Jodkalium getränkt ist: bei Gegenwart von Ozon wird das Papier gebläut (diese Reaction muss aber bei Abwesenheit von Stickstoffoxyden vorgenommen werden).

Sauerstoff und Wasserstoff bestimmt man quantitativ (die Methoden werden bei der Gasanalyse erläutert) durch Verpuffen mit Wasserstoff oder Sauerstoff und Bestimmung der erfolgten Volumenverringerung (Contraction) in Folge der Bildung von Wasser.

Von den Verbindungen des Sauerstoffes mit dem Wasserstoff betrachten wir nur das Wasser.

Wasser.

Die Eigenschaften des Wassers sind bekannt: es ist eine Flüssigkeit, die unter 0° krystallisirt (Eis, Schnee) und bei 100° siedet. Bei der Analyse von Lösungen hat man es gewöhnlich mit wässrigen Lösungen zu thun: Dieselben enthalten stets Wasser und deshalb untersuchen wir sie nicht auf Wasser. Die qualitative Prüfung auf Wasser geschieht ausschliesslich bei festen Körpern. Das Wasser findet sich in ihnen entweder als Krystallisationswasser der Salze, oder es ist den festen Körpern mechanisch beigemengt (hygroscopisches Wasser). Seltener hat man es mit Verbindungen zu thun, die Wasserstoff enthalten (saure Salze u. dergl.). Letzterer Fall kann nur durch quantitative Bestimmungen entschieden werden.

Die Prüfung auf Wasser beruht auf der Einwirkung hoher Temperatur auf die zu untersuchende Substanz (alle Salze mit Krystallisationswasser werden mehr oder weniger leicht zersetzt). Man stellt den Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre an; wenn man die Substanz erwärmt, so bildet sich bei Gegenwart von Wasser in dem oberen kalten Theile der Röhre ein Beschlag und bei einer grösseren Menge von Wasser bilden sich Tropfen.

Quantitative Bestimmung des Wassers.

Bestimmung aus dem Verlust. Die Salze verlieren ihr Krystallisationswasser unter verschiedenen Bedingungen; einige Salze verlieren schon an der Luft ihr Wasser (sie verwittern), andere beim Trocknen über Schwefelsäure unter einer Glocke (auch im luftleeren Raume). Meistentheils benutzt man zur Ausstreibung des Wassers die Einwirkung hoher Temperatur, wobei wiederum viele Salze ihr Wasser schon bei 100° verlieren, während andere erst bei höherer Temperatur, z. B. bei 200—250° ihr Wasser vollständig abgeben. Wenn ein Salz mehrere Moleküle Krystallwasser enthält, kommt es oft vor, dass die Austreibung derselben bei verschiedenen Temperaturen geschieht. Ebenso wird auch das hygroscopische Wasser verschieden leicht entfernt, gewöhnlich beim Trocknen bei 100°, bisweilen, namentlich in Mineralien, erst bei heftigem Glühen. — Der Versuch wird in allen Fällen folgendermassen ausgeführt: Nachdem man das zerkleinerte Salz zwischen Filtrirpapier, oder, wenn es nicht hygroscopisch ist oder nicht verwittert, an der Luft getrocknet hat, bringt man eine gewogene Menge desselben auf ein Uhrglas (man wägt am bequemsten, indem man dasselbe mit einem anderen Uhrglase bedeckt und beide mit einer Klammer zusammenhält (s. IV. Abtheilung) und erwärmt anfangs auf 100° in einem Wasser- oder Luftbade bis zu constantem Gewicht. Um sich von der Vollständigkeit der Austreibung des Wassers zu überzeugen, erhitzt man alsdann höher, gewöhnlich auf 140—150°, wenn dabei die Substanz nicht zersetzt wird und sich das Gewicht nicht verändert, ist der Versuch beendet. Der Unterschied im Gewicht ist die Menge des Wassers. Bei der Bestim-

mung des hygroscopischen Wassers in feuerbeständigen Substanzen glüht man in einem Tiegel. In der IV. Abtheilung werden noch die Einzelheiten des Verfahrens betrachtet werden. Oft verliert das Salz ausser dem Wasser noch andere flüchtige Bestandtheile. Um diesem vorzubeugen, wendet man bisweilen niederere Temperatur an; wenn eine Säure beim Erwärmen ausgetrieben wird, beugt man dem dadurch entstehenden Fehler vor, indem man, während man das Wasser bestimmt, gleichzeitig geglühtes Bleioxyd zusetzt. Im Allgemeinen sind die Fälle, die bei der Bestimmung des Wassers vorkommen können, so verschieden, dass es unmöglich ist, dieselben alle aufzuzählen.

Bestimmung durch Absorption. Das Wasser wird von Chlorcalcium, welches stark getrocknet ($Ca\,Cl_2 + 2H_2\,O$) oder geschmolzen (wasserfrei) ist, absorbirt. Das Chlorcalcium bringt man in kleinen Stückchen in eine Glasröhre (von verschiedenen Formen) aus dünem Glase, die in einem engen Röhrchen endigt. Die weite Oeffnung der Röhre verschliesst man mit einem Pfropfen, durch welchen eine dünne Glasröhre geht. Zur Vorsicht, um bei schnellem Gasstrome das Fortreissen von pulverförmigem Chlorcalcium zu verhüten, bringt man an beide Enden des Apparates (aber nicht in die engen Röhrchen) Watte. Der ganze Apparat heisst gewöhnlich ein Chlorcalciumrohr. — Die directe Bestimmung des Wassers wird vorgenommen, wenn die Substanz nicht ohne Verlust oder Zuwachs an Gewicht getrocknet werden kann (z. B. bei Verlust oder Absorption von Kohlensäure) oder auch bei der Bestimmung des Wasserstoffes im Allgemeinen, wenn er sich in Substanzen findet (z. B. in sauren Salzen u. s. w.). Der Versuch wird deshalb verschiedenartig angestellt. Die Substanz wird in eine Kugelröhre gebracht, welche auf der einen Seite mit dem vorher gewogenen Chlorcalciumrohre, auf der anderen mit einem Gasometer und einem Apparat zum Trocknen der Luft verbunden wird. Die Kugelröhre wird erhitzt und während dessen trockne Luft darüber geleitet: Der ausgetriebene Wasserdampf wird von dem Chlorcalciumrohre absorbirt. Nachdem der Luftstrom und die letzten Spuren des Wasserdampfes fortgejagt sind, ergibt sich die Menge des Wassers aus dem Mehrgewicht der Chlorcalciumröhre. — Wenn die Substanz eine Säure verliert, wird der Versuch bei Gegenwart von kohlensaurem Blei angestellt. Wenn ausser dem Wasser im Allgemeinen die gesammte Menge des Wasserstoffes in einem Salze bestimmt werden soll, so mischt man dasselbe mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd (wenn bei dieser Zersetzung Stickstoffoxyde gebildet oder Halogene ausgeschieden werden, bringt man vor das Gemisch metallisches Kupfer), die Mischung bringt man in eine auf der einen Seite zugeschmolzene Glasröhre, welche mit einem Pfropfen, durch dessen Oeffnung die Chlorcalciumröhre geht, geschlossen wird. Die Glasröhre (nicht das Chlorcalciumrohr) legt man in einen besonderen Ofen; beim Erwärmen (wobei man auch den Versuch in einem trocknen Luftstrome bewerkstelligen kann) wird Wasser ausgetrieben und in dem Chlorcalciumrohre absorbirt. Nach Beendigung des Versuches ergibt das Mehrgewicht des Chlorcalciumrohres die Menge des Wassers. Wir können hier nicht die Einzelheiten des Versuches beschreiben; es ist dies dieselbe Methode, die zur Analyse der organischen Verbindungen benutzt wird: das Erhitzen geschieht in einem Gas- oder Holzkohlenofen, wie solcher bei den Verbrennungen benutzt wird (s. VI. Abtheilung).

Systematischer Gang der Analyse bei der Aufsuchung von Säuren.

§ 132. Wir gehen nicht direct zu dem Gange der Analyse selbst über, sondern nehmen vorerst von Nachstehenden Kenntniss.

Die Eintheilung der Säuren in Gruppen ist auf die Löslichkeit ihrer Baryum- und Silbersalze in Wasser (und zum Theil auch in Säuren) gegründet. Chlorbaryum ist in einer neutralen Lösung das allgemeine Reagens für die I., salpetersaures Silber in einer salpetersauren Lösung das für die II. Gruppe der Säuren. Die Baryum- und Silbersalze der der III. Gruppe angehörigen Säuren sind löslich.

Wir müssen hierbei bemerken, dass die genannten allgemeinen Reagentien für die verschiedenen Gruppen der Säuren nicht Reagentien in dem Sinne sind wie Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium für die Metalle. Bei den Säuren können wir vermittelst der angeführten Reagentien nicht die eine Gruppe von der anderen trennen; die genannten allgemeinen Reagentien zeigen nur eine bestimmte Gruppe von Säuren an. Die Säuren werden immer durch ihre speciellen Reactionen unterschieden: die Anwendung der allgemeinen Reagentien ist (wie weiter unten erklärt werden wird) nur deshalb wichtig, weil durch sie die Nothwendigkeit, viele Versuche anzustellen, mit einem Male ausgeschlossen wird. Im Speciellen können durch diese Reactionen und zwar durch die erste, nur Schwefelsäure, durch die zweite (salpetersaures Silber) nur Schwefelwasserstoff (s. weiter unten) angezeigt werden.

I. Gruppe. Aus einer neutralen Lösung fällt Chlorbaryum die Baryumsalze folgender Säuren: der Chromsäure, unterschwefligen Säure, schwefligen Säure, der Jodsäure, Kohlensäure, Kieselsäure (alle diese Säure werden mit bei der Prüfung auf die Metalle aufgesucht), der Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure (die Baryumsalze derselben sind in Säuren unlöslich); der Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure (die Baryumsalze sind in Säuren löslich). Hierher gehören auch noch die bei den Metallen bereits abgehandelte arsenige und Arsensäure. Die Silbersalze der Säuren der I. Gruppe sind in Wasser unlöslich, in Salpetersäure aber löslich.

II. Gruppe. In einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung gibt salpetersaures Silber Niederschläge folgender Säuren: der Chlorwasserstoffsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, des Schwefelwasserstoffs, der Ferrocyan- und Ferridcyanwasserstoffsäure.

III. Gruppe. Salpetersäure und Chlorsäure werden weder durch das eine noch das andere Reagens gefällt.

Löslichkeit der Salze in Wasser und in Säuren. Wenn man Säuren durch einzelne Reactionen aufsuchen muss, ist es nothwendig,

dahin zu streben, möglichst wenige derselben vorzunehmen. In diesem Sinne ist die Eintheilung der Säuren in Gruppen aufgeführt und die Grundzüge der Methoden der Anwendung des Chlorbaryums und des salpetersauren Silbers bei der Prüfung auf die Säuren angegeben (ihre Anwendung selbst ist weiter unten erklärt). Zu gleichem Zwecke (der Ausschliessung) führen wir (auf den Seiten 328 u. 329) die Tabelle der Löslichkeit der Salze in Wasser und Säuren auf.

Die Anwendung derselben ist derartig, dass, nachdem wir nach § 109 die Metalle, die sich in der gegebenen Substanz befinden, aufgesucht haben und wir die Reaction der ursprünglichen Lösung kennen (neutral, d. h. wässrige Lösung, oder sauer, d. h. Lösung in einer Säure) wir die Möglichkeit der Gegenwart einiger Säuren, oder mit anderen Worten, die Nothwendigkeit von anzustellenden Reactionen, ausschliessen. Wir erläutern dies durch ein Beispiel. Gesetzt, wir hätten in einer Lösung Baryum gefunden; es folgt daraus, dass, wenn die Lösung neutral reagirte, die ganze I. Gruppe der Säuren abwesend ist; wenn die Lösung sauer reagirte: ist Schwefelsäure abwesend. Oder, wenn Silber aufgefunden wurde, so können sich in der Lösung keine Halogen- und auch viele andere Säuren nicht befinden. In der Tabelle (S. 328, 329) sind die in Wasser löslichen Salze mit 1 bezeichnet; die in Wasser unlöslichen, aber in Säuren löslichen mit 2: Die Zahl 1, 2 bedeutet Salze, die in Wasser schwer, in Säuren leicht löslich sind. Die Zahl 3 bedeutet Salze, die in Wasser und in Säuren unlöslich sind; 2,3 schwer oder unlöslich in Wasser, schwer löslich in Säuren. Der Kürze wegen sind die Säuren als Anhydride angegeben; die kleinen Ziffern sind für die unter der Tabelle befindlichen Anmerkungen.

Säuren, die bei der Untersuchung der Metalle aufgesucht werden. Beim systematischen Gange der Analyse nach § 109 werden von den Säuren diejenigen aufgesucht, die 1. bei der Ansäuerung mit Salzsäure gasförmige Anhydride geben, 2. diejenigen, die durch Schwefelwasserstoff reducirt werden oder Niederschläge von Schwefelmetallen geben (z. B. arsenige und Arsensäure).

1. a) *Bei der Ansäuerung mit Salzsäure* findet Aufbrausen und Gasentwicklung statt: Kohlensäure, Schwefligesäure oder Schwefelwasserstoff. Erstere wird entdeckt, indem man das Gas in Barytwasser leitet (s. § 130); letztere aus dem Geruche und der Probe auf Bleipapier (s. § 118). Hierbei kann auch die Blausäure an dem Geruche erkannt werden (die Controlversuche s. weiter unten).

b) Wenn beim Ansäuern die Flüssigkeit opalisirt oder sogar ein blassgelber Niederschlag von Schwefel gebildet und ausserdem schweflige Säure entwickelt wird, welche man an dem Geruche erkennt (u. a. s. § 119), war in der Lösung unterschweflige Säure.

Tabelle der Löslichkeit der Salze

Salze	CrO_3	SO_3	P_2O_5	B_2O_3	$C_2H_2O_4$	Fl	CO_2	SiO_2	Cl	Br
K	1	1	1	1	1	1	1	1	1[2]	1
Na	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
NH_4	1	1	1[3]	1	1	1	1	—	1[4]	1
Ba	2	3	2	2	2	2,3	2	1	1	1
Sr	1,2	3	2	2	2	2,3	2	2	1	1
Ca	1,2	2,3	2	2	2	2,3	2	2	1	1
Mg	1	1	2	1,2	1,2	2,3	2	2	1	1
Al	—	1	2	2	2	1	—	2,3	1	1
Cr	2	1	2	2	1,2	1	—	2	1[6]	1[7]
Fe (Oxyd)	1	1	2	2	2	1	—	2	1	1
Fe (Oxydul)	—	1	2	2	2	1,2	2	2	1	1
Mn	1	1	2	2	1,2	2	2	2	1	1
Zn	1	1	2	2	2	1,2	2	2	1	1
Ni	2	1	2	2	2	1,2	2	2	1	1
Co	2	1	2	2	2	1,2	2	2	1	1
Ag	2	1,2	2	2	2	1	2	—	3	3
Hg (Oxydul)	2	1,2	2	—	2	—	2	—	2,3	23
Hg (Oxyd)	1,2	1[11]	2	—	2	1,2	2	—	1[12]	1
Cu	1	1	2	2	2	2	2	2	1	1
Cd	1	1	2	1,2	2	1,2	2	2	1	1
Pb	2,3	2,3	2	2	2	2	2	2	1,2	1,2
Bi	2	1	2	2	2	1	2	—	1[15]	1,2
Sn (Oxydul)	2	1	2	2	2	1	—	—	1	—
Sn (Oxyd)	—	—	2	—	—	1	—	—	1	—
Sb (Oxyd)	2	2	2	—	2	1	—	—	1[16]	1[16]
Au	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1
Pt	—	1	—	—	—	—	—	—	1[4]	1

[1] Zeichen für die Ferrocyanverbindungen.
[2] Chlorplatinate 2,3.
[3] Ammonium-Magnesiumsalz 2.
[4] Chlorplatinat 2,3.
[5] $Ca_3(SbS_4)_2$ 1,2.
[6] Wasserfreies Cr_2Cl_6, 3.
[7] Wasserfreies Cr_2Br_6, 3.
[8] NiS, CoS nur in Königswasser.
[9] AgS nur in Salpetersäure.

in Wasser und Säuren.

J	Cy	Cfy[1]	Cfdy[1]	S	N_2O_5	Cl_2O_3	As_2O_3	As_2O_5	
1	1	1	1	1	1	1	1	1	K
1	1	1	1	1	1	1	1	1	Na
1	1	1	1	1	1	1	1	1	NH^4
1	1,2	1,2	—	1	1	1	2	2	Ba
1	1	1	—	1	1	1	2	2	Sr
1	1	1	1	1[5]	1	1	2	2	Ca
1	1	1	1	1	1	1	2	2	Mg
1	—	—	—	—	1	1	—	2	Al
1	2	—	—	—	1	1	—	2	Cr
1	—	3	1	—	1	1	2	2	Fe
1	2,3	3	3	2	1	1	2	2	Fe
1	2	2	3	2	1	1	2	2	Mn
1	2	2,3	2	2	1	1	—	2	Zn
1	2,3	3	3	2[8]	1	1	2	2	Ni
1	2,3	3	3	2[8]	1	1	2	2	Co
3	3	3	3	2[9]	1	1	2	2	Ag
2	—	—	—	—	1[10]	1	2	2	Hg
2	1	—	—	2[13]	1	1	2	2	Hg
2,3[14]	2,3[14]	2	—	2	1	1	2	2	Cu
1	2	—	—	2	1	1	—	—	Cd
1,2	2	2	1,2	2	1	1	—	2	Pb
2	—	—	—	2	1[15]	1	—	2	Bi
1	—	3	3	2	1	1	—	—	Sn
1	—	3	—	2	—	—	2	2	Sn
1,2	—	—	—	2	—	—	—	2	Sb
2	1	—	—	2[17]	—	—	—	—	Au
3	1	—	—	2[17]	1	—	—	—	Pt

[10] Basisches Salz und Amidoverbindung 2.
[11] Basisches Salz 2.
[12] Amidoverbindung 2.
[13] Hg S nur in Königswasser.
[14] Kupferoxydulsalze.
[15] Basische Salze und Bi O Cl, 2.
[16] Sb O Cl, 2.
[17] Au_2S_3 und PtS_2 nur in Königswasser.

Wenn nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Lösung erwärmt wurde (s. § 98), kann Chlor ausgetrieben werden: dies ist ein Kennzeichen für Jod- und Chlorsäure, sowie für Chromsäure und Salpetersäure.

2. *Bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff* werden unter Ausscheidung von Schwefel, ausser Salpetersäure und einigen anderen Säuren bei denen die Farbe der Lösung nicht verändert wird, noch folgende Säuren zersetzt:

a) Chromsäure (die Salzlösung war gelb oder roth), die Flüssigkeit wird grün. Controlversuche durch Fällung mit Blei- und Silbersalzen, s. § 41 (Chromoxyd war bei den Metallen aufgesucht worden).

b) Jodsäure wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit bräunt sich durch das ausgeschiedene Jod, welches bei Ueberschuss von Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff übergeht (die Flüssigkeit wird entfärbt).

Darstellung der Lösung zur Prüfung auf Säuren. Zur Aufsuchung der einzelnen Säuren ist es nothwendig, dieselben als Salze mit den Alkalimetallen oder mit den Metallen der II. Gruppe zu haben. Nachdem man die Proben (mit Salzsäure, s. oben) gemacht hat, fällt man eine besondere Portion der zu untersuchenden Lösung mit Schwefelwasserstoff (hierbei kann man die oben angegebenen Proben wiederholen) und dann mit Schwefelammonium; man kann schliesslich auch direct die bei der Aufsuchung der Metalle erhaltene Lösung nehmen. Nachdem man die Schwefelmetalle abfiltrirt hat, vertreibt man den Ueberschuss von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium durch Kochen und fügt Salzsäure hinzu. Es ist nicht überflüssig zu erwähnen, dass man in einer solchen Lösung, ausser den oben angegebenen Säuren, nicht Salzsäure (sie wurde zugesetzt) und Chlorsäure (die beim Kochen mit Salzsäure zersetzt wurde) aufsuchen kann — die Probe auf Schwefelsäure und Salpetersäure ist nicht völlig beweisend. Für diese Reactionen muss die Lösung auf folgende Weise dargestellt werden.

Die zweite Methode der Darstellung der Lösung ist bequemer (hierbei ist die Probe auf Kohlensäure mit Salzsäure in einer besonderen Portion der zu untersuchenden Substanz nothwendig). Die Lösung wird mit kohlensaurem Natrium in geringem Ueberschusse beim Kochen gefällt, man filtrirt und stellt mit der Lösung der Natriumsalze die weiter unten angegebenen Reactionen an. Bei der weiteren Behandlung zur Aufsuchung der Säuren kann die erste Lösung direct verwendet werden, die nach der zweiten Methode dargestellte wird erst nach der Neutralisation, die je nach den Umständen mit Salzsäure oder Salpetersäure bewerkstelligt wird, zu weiteren Versuchen benutzt.

Beide Methoden leiden an dem Uebelstande, dass die in der sauren Lösung unzersetzt gebliebenen Salze (z. B. phosphorsaure u. a.) dabei ausfallen können. In derartigen Fällen, sowie bei den in Wasser und Säure unlöslichen Verbindungen, muss man das Schmelzen mit kohlensaurem Natrium anwenden (s. § 133. Anmerkung).

Gang der Analyse. Die Säuren, die bei der Vorprüfung aufgesucht werden (mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff), sind nicht mit beschrieben. Jeder Versuch wird, wenn nicht das Gegentheil angegeben ist, mit einer neuen Portion der Lösung angestellt.

1. Man fügt zu der Lösung Chlorbaryum (bei Gegenwart von Silber-, Blei-, Quecksilberoxydul fügt man salpetersaures Baryum hinzu); wenn die Flüssigkeit sauer ist, fügt man Ammoniak bis zur neutralen Reaction hinzu. Wenn kein Niederschlag gebildet wird, ist die Abwesenheit der I. Gruppe dargethan (mit Ausschluss kleiner Mengen von Bor- und Fluorwasserstoffsäure). Wenn ein Niederschlag gebildet wurde, ist die Gegenwart von Schwefelsäure dargethan, durch Hinzufügen von Salzsäure (oder Salpetersäure) wird das schwefelsaure Baryum nicht gelöst. Die übrigen Säuren der I. Gruppe werden durch folgende Reactionen aufgesucht.

2. Einen Theil der nach der zweiten Methode dargestellten und mit Salpetersäure angesäuerten Lösung fällt man mit salpetersaurem Silber; wenn kein Niederschlag entsteht, sind die Säuren der II. Gruppe abwesend; in diesem Falle ist es bequem, einen Versuch auf die Säuren der I. Gruppe zu machen. Man fügt vorsichtig Ammoniak hinzu (nachdem man von dem Chlorsilber abfiltrirt hat, wenn man die nach der ersten Methode bereitete Lösung benutzt), bemüht sich, keine Mischung der Schichten hervorzurufen, und beobachtet, ob nicht an der Berührungsstelle ein Niederschlag (oder eine Trübung) gebildet wird. Wenn dieser Versuch negativ ausfällt, ist die Abwesenheit von Phosphorsäure, Chromsäure, Arsensäure und arseniger Säure, Kieselsäure und Oxalsäure (in concentrirter Lösung auch von Borsäure) dargethan.

3. Wenn bei dem vorhergehenden Versuche ein Niederschlag gebildet wurde. Man fügt Salpetersäure hinzu; wenn der Niederschlag vollständig gelöst wird, sind die Säuren der II. Gruppe abwesend, d. h. es waren nur Säuren der I. Gruppe. Wenn dagegen der Niederschlag nicht gelöst wird, sind Säuren der II. Gruppe zugegen (die Frage nach den Säuren der I. Gruppe ist nicht gelöst, man muss deshalb einzelne Versuche anstellen, s. weiter unten). Wir betrachten zuerst die Aufsuchung der Säuren der I. Gruppe, dann in No. 7 die der II. Gruppe.

4. *Phosphorsäure.* Eine Portion der Lösung wird mit Chlorammonium, Ammoniak und schwefelsaurem Magnesium (nach § 65) versetzt. Geringe Mengen von Phosphorsäure werden empfindlicher

mit molybdänsaurem Ammonium nach § 65 aufgesucht. Wir bemerken, dass, wenn die Lösung durch Fällen mit kohlensaurem Natrium dargestellt wurde, man dieselbe, nach dem Ansäuern, mit Schwefelwasserstoff (bei 70°) zur Entfernung der Arsensäure behandeln muss.

5. *Fluorwasserstoffsäure.* Man fällt eine neue Portion der Lösung, nachdem man Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zugefügt hat, mit Chlorcalcium. Den Niederschlag behandelt man mit Essigsäure. Wenn er nicht gelöst wird, untersucht man einen Theil des vorher getrockneten Niederschlages mit Schwefelsäure auf Fluor (Aetzen des Glases nach § 117).

6. *Borsäure und Kieselsäure.* Ein Theil der mit Salzsäure angesäuerten Lösung wird mit Curcuma nach § 126 geprüft (Chlorsäure, Chromsäure, Jodwasserstoff müssen, wenn sie zugegen sind, vorher entfernt werden; die Chromsäure entfernt man durch Reduction mit schwefliger Säure, Jodwasserstoff mit schwefelsaurem Silber). Kieselsäure kann, wenn sie nicht schon bei der Aufsuchung der Metalle der III. Gruppe, s. § 67, aufgefunden wurde, durch Eindampfen bis zur Trockne der mit Salzsäure angesäuerten Lösung erhalten werden. Nach dem Ausziehen mit Salzsäure bleibt die Kieselsäure zurück (Controlversuch mit Phosphorsalz, s. § 127).

7. Auf die Säuren der II. Gruppe prüft man, wenn bei dem Versuche No. 3 ein in verdünnter Salpetersäure unlöslicher Rückstand blieb. Eine schwarze Farbe desselben (Schwefelsilber) zeigt Schwefelwasserstoff (im Allgemeinen ein Schwefelmetall) an. Man muss einen Controlversuch durch Fällen der ursprünglichen Lösung mit Bleioxyd und Aetzkali (nach § 118) anstellen.

8. *Jod, Brom.* Eine neue Portion der Lösung behandelt man nach § 112 u. 113 zur Prüfung auf Jod (mit salpetrigsaurem Kalium und Stärkekleister) und Brom (mit Chlorwasser oder besser, nachdem man vorher das Jod als Jodkupfer entfernt hat, nach § 113).

9. *Cyan,* aus dem Geruch bei dem Ansäuern mit Schwefelsäure nach § 121 (Bildung von Berlinerblau und Rhondanverbindungen). Es ist bei diesem Versuche nothwendig, dass Ferrocyanverbindungen abwesend sind, die Aufsuchung derselben geschieht durch die Bildung von Niederschlägen mit Eisenoxydul- und -oxydsalzen (§ 121).

10. Negative Resultate bei den vorhergehenden Versuchen zeigen an, dass der Niederschlag Chlorsilber war (Aufsuchung des Chlors). Controlversuche nach § 75 und in der ursprünglichen Flüssigkeit Reactionen auf Chlor nach § 111.

11. *Chlorsäure und Salpetersäure.* Ein Theil der trocknen

Substanz wird mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, Chlorsäure färbt dieselbe gelb. Wenn sie zugegen ist, glüht man die Substanz (zu ihrer Entfernung) und probirt mit Eisenvitriol auf Salpetersäure (richtiger auf salpetrige Säure) nach § 122 (Chromsäure und Jodwasserstoff hindern die Reaction, man entfernt dieselben wie in No. 6).

Wir bemerken nochmals, dass, wenn man die in der Substanz vorhandenen Metalle kennt, man durch Ueberlegung die Untersuchung vieler Säuren aus dem Kreise ausschliessen kann und nicht vergebliche Versuche zu machen braucht. Auch hier ist das Aufschreiben der Reactionen und die Combination über die Unmöglichkeit der Gegenwart der einen oder der anderen Säure nothwendig (s. § 109).

Dritter Theil.

BEISPIELE ZUR QUALITATIVEN ANALYSE.

Das Studium der Reactionen der Metalle und der Metalloïde diente zur Ausarbeitung des systematischen Ganges der *Analyse einer Lösung*. Dieser Fall ist der einfachste; auf ihn werden aber auch complicirtere Fälle zurückgeführt. In dieser Abtheilung machen wir uns nicht etwa mit neuen Thatsachen bekannt: Die uns bereits bekannten Thatsachen werden zur Lösung dieser complicirteren Aufgaben verwendet.

§ 133. **Analyse von Lösungen und von Substanzen, die in Wasser und Säuren löslich sind.**

a. *Analyse der Lösungen.* Nachdem man durch Eindampfen eines Tropfens der Lösung auf einem Platinblech sich überzeugt hat, dass die gegebene Lösung wirklich gelöste Substanzen enthält (der erhaltene Rückstand kann, wie weiter unten angegeben wird, weiter untersucht werden), prüft man die Lösung mit Lakmuspapier, wodurch schon einige bestimmte Andeutungen erhalten werden können.

Neutrale Lösungen. Gegen Lakmuspapier neutral reagirende Lösungen können nur eine geringe Anzahl von Verbindungen enthalten, weil neutrale Lösungen nur die Salze der Metalle der ersten und zweiten Gruppe characterisiren. Die neutralen Salze der schweren Metalle und der Metalle der alkalischen Erden besitzen in der Mehrzahl der Fälle sogar in wässriger Lösung saure Reaction.

Saure Lösungen enthalten freie Säuren oder saure Salze, oder neutrale Salze der schweren Metalle. Nachdem man einen Tropfen der Lösung auf ein Uhrglas gebracht hat, fügt man einen Tropfen einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium hinzu: wenn kein Niederschlag entsteht, oder wenn ein solcher entsteht, sich aber wieder löst, ist dies ein Zeichen, dass sich in der Lösung eine Säure (saures Salz) befindet; eine eintretende Trübung oder gar ein

Niederschlag sagt die Gegenwart eines neutralen Salzes an. Man darf diesem Versuche übrigens keine grosse Bedeutung beilegen.

Eine alkalische Lösung kann nur Oxyde, kohlensaure Salze, Schwefelverbindungen der I. und II. Gruppe und auch lösliche Sulfosalze enthalten.

Die Analyse von Lösungen geschieht zuerst durch Aufsuchung der Metalle nach § 109, woselbst schon die angedeuteten Fälle betrachtet wurden; wir fügen nur hinzu, dass die Ansäuerung mit Salzsäure und die Reaction mit Schwefelwasserstoff (s. § 98 und § 132) so geschehen müssen, dass dieselben gleichzeitig auch zur Entdeckung einiger Säuren dienen können. Nachdem man die Metalle aufgesucht hat, geht man znr Aufsuchung der Säuren nach § 132 über.

b. *Analyse von festen Körpern.* Bevor man die Löslichkeit der Substanz in Wasser und Säuren prüft, ist es nothwendig, sich durch einen Versuch zu überzeugen, ob sich in der zu untersuchenden Substanz Wasser befindet. Diese Prüfung auf Wasser geschieht durch Erhitzen der zu untersuchenden Substanz in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre, das Wasser verdichtet sich an den kalten Wandungen der Röhre (s. § 131). Die in der Röhre verdichteten Wassertropfen untersucht man mit Lakmuspapier auf ihre Reaction.

Der Versuch des Erhitzens in der Röhre muss so gut als nur möglich beobachtet werden, weil er ausser der Entdeckung des Wassers noch einige sehr wichtige Andeutungen geben kann. Bei demselben beobachtet man:

1) Veränderung der Farbe: ein grosser Theil von farblosen Metalloxyden wird gelb, z. B. ZnO, SnO_2, PbO, Bi_2O_3 u. a.

2) Schmelzbarkeit der Substanz: schmelzbar sind die Salze der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle.

3) Austreibung von Gasen und Dämpfen. Austreibung von Sauerstoff (Versuch mit einem glimmenden Spahn nach § 131) kennzeichnet die Gegenwart von Ueberoxyden, salpetersauren. chlorsauren Salzen (in letzteren beiden Fällen entsteht Verpuffung — Versuch mit Kohle nach § 116 und § 122). Durch den *Geruch* werden schweflige Säure (oft durch Zersetzung schwefelsaurer Salze entstehend), Schwefelwasserstoff (aus wässrigen Schwefelverbindungen) und Ammoniak (Ammoniaksalze, Cyanverbindungen) erkannt. *Farbe* der ausgetriebenen Dämpfe: brauner Dampf Untersalpetersäureanhydrid (auch aus dem Geruch erkenntlich — salpetersaure Salze der schweren Metalle), ebenso Chlor, Brom (brauner Dampf), Jod (violetter Dampf, gibt ein schwarzes Sublimat). *Brennbarkeit* der ausgetriebenen Gase: Kohlenoxyd brennt mit blauer, Cyan mit violetter Flamme (auch durch den Geruch erkenntlich).

4) Bildung eines Sublimates (eines Anfluges). Schwefel (aus Schwefelmetallen) sublimirt in rothen Tropfen, die beim Abkühlen gelb werden; Jod s. weiter oben; Quecksilber und Quecksilbersalze s. § 76; Arsenik, Schwefelarsen s. § 96; Ammoniaksalze s. § 15.

Durch Erhitzen in einer Röhre kann man auch den Rückstand,

der beim Erwärmen der Lösung auf dem Platinblech blieb (s. a.) untersuchen.

Lösen in Wasser (Analyse von in Wasser löslichen Substanzen). Nachdem man die Vorprüfung gemacht hat, übergiesst man die zerkleinerte Substanz mit 10—15 Theilen Wasser und erhitzt zum Sieden. Bei vollkommener Auflösung prüft man zuerst auf die Metalle nach § 109; Säuren werden nach § 132 und nach den bei der Prüfung auf Metalle gemachten Beobachtungen aufgesucht. Bei unvollständiger Lösung in Wasser beim Kochen, prüft man, nachdem man den Niederschlag hat absetzen lassen, einen Tropfen der klaren Lösung, indem man denselben auf einem Platinbleche eindampft. Wenn ein Rückstand bleibt, so ist die Substanz in Wasser theilweise löslich. Nachdem man noch ein Mal mit Wasser ausgekocht hat, filtrirt man; die Lösung wird, wie in den §§ 109 und 132 angegeben, untersucht. Der unlösliche Niederschlag wird folgender Behandlung unterworfen.

Lösung in Säuren (Analyse von in Säuren löslichen Substanzen). Einen Theil des beim vorigen Versuche gebliebenen Rückstandes übergiesst man mit verdünnter Salzsäure und wenn in der Kälte keine Auflösung erfolgt, erwärmt man. Bei unvollständiger Lösung in verdünnter Salzsäure fügt man, nachdem man die Flüssigkeit abgegossen hat, concentrirte Salzsäure hinzu und kocht. Wenn hierbei Auflösung erfolgt, fügt man die Flüssigkeit zu der durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure erhaltenen Probe.

Wir erwähnen, dass man bei der Einwirkung von Salzsäure das in § 132 bezüglich der Entdeckung der Säuren bei dieser Reaction Gesagte berücksichtigen muss; ausserdem fügen wir hinzu, dass Ueberoxyde aus Salzsäure Chlor entwickeln.

Wenn sich die Substanz vollkommen löste, untersucht man dieselbe auf dem gewöhnlichen Wege nach § 109 und § 132. Bei der Lösung in Salzsäure wird oft Schwefel abgeschieden (die Flüssigkeit opalisirt, weisser Niederschlag), oder Kieselsäure (gallertartiger Niederschlag) ausgefällt, was durch Controlversuche constatirt werden muss, § 118 und § 127.

Bei nicht vollständiger Lösung in Salzsäure (man behält die ursprüngliche Probe zu weiteren Versuchen, s. weiter unten) behandelt man eine neue Probe der Substanz (der in Wasser unlöslichen, oder eine Probe des nach dem Ausziehen mit Wasser gebliebenen Rückstandes) mit concentrirter Salpetersäure beim Kochen und verdünnt mit Wasser.

Wenn die Auflösung von der Entwicklung von braunem Stickoxyd begleitet ist, erfolgt Oxydation; die Gegenwart niederer Oxydationsstufen der Metalle ist wahrscheinlich.

Bei vollständiger Lösung (für Schwefel und Kieselsäure dienen die weiter oben gegebenen Hinweise) untersucht man die Lösung

direct nach § 109 und § 132 auf Metalle und Säuren. Bei unvollständiger Auflösung behandelt man den Rückstand mit Königswasser. Deshalb erhitzt man, nachdem man den Inhalt der Probirgläser, in denen die Einwirkung der Salzsäure und Salpetersäure geschah, vereinigt, denselben bis zum Kochen. Vollständige Lösung tritt bisweilen erst bei zweimaliger Behandlung durch Kochen mit Königswasser ein, bisweilen nur nachdem man die Lösung abgegossen und mit Wasser verdünnt hat; man versucht deshalb auch auf diese Art. Wenn Lösung stattgefunden hat, kann man dieselbe mit den bei den vorherigen Versuchen erhaltenen mischen und auf ein Mal auf die Metalle nach § 109 und auf die Säuren nach § 132 prüfen.

Anmerkung. Prüfung auf Metalle. Nachdem man eine Lösung in Salzsäure dargestellt hat, kann bei dem allgemeinen Gange der Analyse die Operation der Ansäuerung mit Salzsäure vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff wegfallen (wenn die Substanz Silber u. a. enthielt, werden dieselben bei dem weiteren Gang der Untersuchung aufgefunden, s. weiter unten). Man verdünnt die Lösung mit Wasser und leitet direct Schwefelwasserstoff ein. — Wenn dagegen die Lösung in Salpetersäure erfolgte und wenn nicht vorher mit Salzsäure versucht wurde, so beginnt die Prüfung auf Metalle mit dem Hinzufügen von Salzsäure. Wir bemerken ausserdem, dass man in der sauren Lösung bei den Metallen der III. Gruppe, sein Augenmerk auf die Möglichkeit der Gegenwart von phosphorsauren, kieselsauren u. a. Salzen richten muss. Schliesslich können auch die Oxydationsstufen in der nach dem Behandeln mit Königswasser und Salpetersäure erhaltenen Lösung nicht bestimmt werden, weil nach dem Behandeln mit Salpetersäure nur noch höhere Oxydationsstufen vorhanden sein können; man muss deshalb besondere Versuche zur Bestimmung der Oxydationsstufen mit der ursprünglichen Substanz anstellen.

Prüfung auf Säuren. In in Wasser unlöslichen, aber in Säuren löslichen Substanzen ist Chlorsäure nicht zugegen (da sie nur in Wasser lösliche Salze gibt). Bei der Vorprüfung (mit Säuren) werden Kohlensäure und Schwefelwasserstoff gefunden. Die Prüfung in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre gestattet Salpetersäure aufzufinden. Die Aufsuchung der übrigen Säuren geschieht durch Schmelzen der Substanz mit 4 Thl. kohlensaurem Natrium-Kalium (und Salpeter, wenn Schwefelmetalle zugegen sind) in einem Platin- oder Porzellantiegel. Bei Gegenwart von leicht schmelzbaren Metallen (Blei, Zinn u. a.) muss man einen Porzellantiegel nehmen. Die Schmelze kocht man mit Wasser, dem man einige Tropfen Salpetersäure zufügt, und prüft die Lösung nach § 132 auf Säuren. Beim Schmelzen in einem Porzellantiegel kann auf Kieselsäure nicht geprüft werden (Porzellan wird beim Schmelzen mit kohlensaurem Kalium-Natrium angegriffen). Fluor, Phosphorsäure, Schwefel, werden am besten in einzelnen Portionen der Substanz aufgesucht. Fluor direct nach § 117, Phosphorsäure und Schwefel, nachdem man eine saure Lösung dargestellt hat (salpetersaure in ersterem, zur Reaction mit molybdänsaurem Ammonium, salzsaure im zweiten Falle) wie in § 132.

Die Analyse von Legirungen und Metallen ist ein besonderer Fall der Analyse von in Säuren löslichen Substanzen. Dem äusseren Ansehen nach lassen sich die Metalle und Legirungen leicht erkennen. Legirungen werden mit Salpetersäure (sp. G. 1,2) unter Erwärmen behandelt. Gold und Platin bleiben dabei ungelöst (s. §§ 107 und 108); als weisser Niederschlag bleiben ungelöst Zinnsäure, Antimonsäure und zum Theil Arsensäure (s. § 90). Die übrigen Metalle werden gelöst, indem sie salpetersaure Salze bilden, deren Untersuchung nach dem allgemeinen Gange nach § 109 erfolgt.

§ 134. **Analyse von Substanzen, die weder in Wasser noch in Säuren löslich sind.** Der Rückstand, der nach der Behandlung mit Königswasser zurückblieb, und im Allgemeinen die in Wasser und Säuren unlöslichen Substanzen, werden nach einer besonderen Methode, die auf die Eigenschaften der unlöslichen Verbindungen gegründet ist, analysirt. Zu diesen gehören:

1) Die schwefelsauren Salze des Baryums, Strontiums, Calciums, Bleis (schwefelsaures Calcium und Blei können, da sie in Wasser und Säuren etwas löslich sind, zum Theil in der wässrigen, zum Theil in der sauren Lösung aufgesucht werden).

2) Die Silberverbindungen: Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan- (Ferrocyan-) silber (zum Theil auch Chlorblei — Cyan- und Ferrocyansilber können theilweise in Lösungen sein, weil sie durch einige Säuren zersetzt werden).

3) Die Fluormetalle, besonders Fluorcalcium.

4) Einige phosphorsaure und arsensaure Salze.

5) Die natürlichen Schwefel- und Arsenmetalle (Glanze, Kiese, Blenden u. a.).

6) Oxyde: Zinnoxyd (Zinnstein), geglühte oder natürliche Chromoxyde (Chromeisenstein) und Thonerde (Aluminate).

7) Kieselsäure und viele Silicate.

8) Schwefel und Kohle.

Wir erachten es nicht für überflüssig anzugeben, worauf die angeführte weitere Analyse dieser Verbindungen gegründet ist. Die aufgeführten Verbindungen sind entweder neutrale Metallsalze, oder schwache Basen und schwache Säuren. Das Verfahren, sie in Lösung zu bringen, besteht in dem Schmelzen mit kohlensaurem Natrium; dies ist bekanntlich das allgemeine Verfahren zur Ueberführung unlöslicher Verbindungen in lösliche (Salze der Alkalimetalle). Dieselbe Reaction dient ausserdem zur Bildung von Salzen (d. h. Ueberführung in Lösung) der schwachen Säuren, z. B. der Kieselsäure und einiger schwacher Basen, z. B. der Thonerde. Der andere Weg, zur Ueberführung in Lösung von Verbindungen die basichen Character besitzen (Chromoxyd, Thonerde), ist die Anwendung der Schwefelsäure, oder besser, das Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium. Es bleiben schliesslich noch die Schwefel- und Arsenmetalle, die man oxydiren muss, wozu man das erste Verfahren, d. h. Schmelzen, und zwar mit Soda und Salpeter anwendet.

Weiter unten werden wir sehen, wie man bei der Analyse diese Reactionen combinirt anwendet.

Die Wahl des Ganges der Analyse wird durch folgende Vorprüfungen auf Schwefel, Chlorsilber, schwefelsaures Blei und Kieselsäure getroffen. Nachdem man auf Kieselsäure (durch Schmelzen mit Phosphorsalz im Oehre eines Platindrahtes nach § 127) geprüft und dieselbe aufgefunden hat, erfährt man, dass die Substanz ein Silicat ist; die Analyse der Silicate geschieht nach § 129. Das Erhitzen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre gestattet den Schwefel aufzufinden (brauner Dampf, Schwefeltropfen — s. auch § 133). Kohle wird leicht an ihren physikalischen Eigenschaften und an dem Verbrennen auf dem Platinbleche erkannt (es bleibt Asche zurück. Es erübrigt nur noch, Versuche auf die Gegenwart von Chlorsilber und schwefelsaures Blei anzustellen: eine neue Probe der Substanz erwärmt man in einem Probirglase mit Cyankalium und Wasser, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium auf Silber. Die Bildung eines schwarzen Niederschlages von Schwefelsilber, sagt uns die Gegenwart von Silber. Den in Cyankalium unlöslichen Rückstand übergiesst man, nachdem man denselben ausgewaschen hat, mit Schwefelwasserstoffwasser zur Prüfung auf Blei, bei dessen Gegenwart er schwarz wird. Diese Vorprüfungen bestimmen den weiteren Gang der Analyse. Wenn das Resultat der Proben negativ ausfiel (Abwesenheit von Schwefel, schwefelsaurem Blei und Chlorsilber) geht man direct zu dem Schmelzversuch über (s. weiter unten); wenn dagegen Schwefel, Chlorsilber und schwefelsaures Blei zugegen ist, muss man dieselben direct entfernen. Man nimmt so viel Substanz, als man zur Analyse anwenden will. Das schwefelsaure Blei entfernt man durch Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Ammonium; mit der erhaltenen Lösung macht man Controlversuche auf Blei, Chlor und Schwefelsäure. Den bei dieser Operation zurückbleibenden Rückstand behandelt man nach dem Auswaschen mit Wasser unter Erwärmen mit Cyankalium und Wasser zur Entfernung des Silbers (bei Gegenwart von Schwefel wird diese Operation in der Kälte bewerkstelligt). Mit der Lösung in Cyankalium macht man Controlversuche auf Silber (s. Anmerkung) und auf Schwefelsäure (sie konnte durch Zersetzung der schwefelsauren Salze mit kohlensaurem Kalium, welches sich immer in Cyankalium findet, in Lösung gelangen). Den Rückstand dieser Reaction wäscht man mit Wasser, trocknet ihn und erhitzt ihn zur Entfernung des Schwefels in einem bedeckten Porzellantiegel bis zur Verflüchtigung des Schwefels.

Schmelzen. Den gebliebenen Rückstand oder direct die Substanz (wenn sie keinen Schwefel, Chlorsilber und schwefelsaures Blei

enthält), schmilzt man mit 4 Thl. kohlensaurem Kalium-Natrium und 1 Thl. Salpeter in einem Platintiegel. Das Schmelzen geschieht so lange, bis die Reaction vorüber ist und die Masse ruhig fliesst. Der glühende Tiegel wird auf ein starkes Eisenblech gestellt, damit sich derselbe schnell abkühlt und sich die Schmelze von den Wandungen loslöst. Nachdem man die Schmelze aus dem Tiegel herausgenommen hat, kocht man dieselbe mit Wasser aus und wäscht den Rückstand so lange, bis das Waschwasser mit Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr gibt. Die Lösung und der Rückstand werden getrennt untersucht.

Untersuchung der Lösung. Man macht in getrennten Portionen folgende Versuche auf Säuren, nachdem man die Lösung, je nach den Umständen, mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure neutralisirt hat. 1) Auf Schwefelsäure, durch Fällen mit $BaCl_2$; 2) auf Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammonium; 3) auf Arsensäure mit Schwefelwasserstoff; 4) auf Chromsäure durch Fällen mit salpetersaurem Blei; 5) auf Kieselsäure und 6) auf Fluor. Die Versuche werden unter Einhaltung der in § 132 (zum Theil auch in § 129) angegebenen Bedingungen angestellt.

Untersuchung des Rückstandes. In ihm sind die Basen, die in der ursprünglichen Substanz waren, enthalten. Man löst denselben in Salzsäure (wenn ein unlöslicher Rückstand bleibt, so prüft man, ob derselbe Zinnsäure ist) und untersucht auf die Metalle nach § 109. Die Untersuchung dieser Lösung bewerkstelligt man, wenn die Substanz Kieselsäure enthielt, am besten, nachdem man erst die Kieselsäure durch Eindampfen zur Trockne entfernt und den Rückstand mit Wasser ausgezogen hat.

Anmerkung 1. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand (in dem möglicherweise Zinnsäure enthalten sein kann) kann auch unzersetzt gebliebenen Flussspath und Chromeisenstein enthalten. Ersteren sucht man mit Schwefelsäure nach § 117, letzteren durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium, sowie mit Soda und Salpeter, wie in § 40 angegeben, auf.

Anmerkung 2. Untersuchung der Silbersalze. Der in Säuren unlösliche Rückstand, der bei der Prüfung der Löslichkeit der Substanz in Säuren nach § 133 zurückblieb, oder im Allgemeinen eine unlösliche Substanz, in der, nach dem in diesem Paragraphen erläuterten Gange (s. weiter oben: Wahl des Ganges der Analyse) Silber gefunden wurde, wird behufs Aufsuchung des möglicherweise anwesenden Jods, Broms u. s. w. weiter untersucht. Man nimmt zu diesem Zwecke am besten eine neue Probe der zu analysirenden Substanz und behandelt dieselbe mit Wasser und dann mit Salpetersäure, wie in § 133. Den zurückgebliebenen Rückstand prüft man in getrennten Portionen von Neuem auf Silber (mit

Cyankalium und Schwefelammonium nach § 134). Bei positivem Resultate dieses Versuches kocht man den übrigen Theil des Rückstandes mit Aetznatron zur Entfernung der Eisen- und Ferrocyanverbindungen (sie können in der Lösung, wenn man sie mit Salzsäure neutralisirt und nach § 121 untersucht, aufgesucht werden). Hierbei können auch die Halogene theilweise mit in Lösung gehen. Den zurückgebliebenen und ausgewaschenen Niederschlag übergiesst man mit verdünnter Schwefelsäure und behandelt mit metallischem Zink (indem man ein Zinkstäbchen oder Stückchen von Zinkblech hineinbringt) während ungefähr 10 Minuten. Die Silberverbindungen werden zersetzt: nachdem man aus der Lösung das Zink durch Fällen mit kohlensaurem Natrium entfernt und abfiltrirt hat, prüft man in der Lösung auf Chlor, Brom, Jod und Cyan nach § 132 oder, wenn nur ein Halogen zugegen war, nach § 114.

Wir schliessen das Studium der qualitativen Analyse mit der bereits in § 16 gemachten Bemerkung, dass, wenn man eine qualitative Analyse gemacht hat, es nothwendig ist, um die erhaltenen Daten zur quantitativen Analyse gebrauchen zu können, dem Auge nach die Menge der einzelnen Bestandtheile (viel, wenig, Spuren) zu bestimmen. Zur Lösung dieser Frage wendet man, wenn man von einem (bis zu einem gewissen Grade) bestimmten Gewichte der Substanz oder Volumen der Lösung ausgeht, Fällungsreactionen an und bemüht sich, nach der Menge des erhaltenen Niederschlages, auf die gestellten Fragen zu antworten. Die Färbungsreactionen können, wie sich dies versteht, zu diesem Zwecke nicht angewendet werden.

Anhang.

I.

Das Löthrohr.

§ 135. Die Einführung des Bunsen'schen Gasbrenners in die Laboratorien verdrängte die Benutzung des Löthrohres fast vollständig. Die Benutzung dieses Apparates wurde desshalb von der allgemeinen Erklärung so viel als möglich ausgeschlossen. So bequem das Löthrohr in den Händen des Geübten ist, so schwer wird es dem Anfänger, aus den bei den Versuchen erhaltenen Daten richtige Schlüsse zu ziehen. Die Erscheinungen treten complicirt auf, und da sich die Handhabung des Apparates nur durch längerere Praxis erlangen lässt und infolge dessen von dem Anfänger oft falsche Resultate erhalten werden, so ist es erklärlich, warum die Anwendung dieses Apparates ausgeschlossen wurde. Immerhin ist es doch nicht überflüssig, sich im Allgemeinen mit der Benutzung des

Löthrohrs bekannt zu machen, und namentlich an dieser Stelle des Leitfadens, weil das Löthrohr, wenn es bei der Analyse gebraucht wird, gewöhnlich zur Vorprüfung der zu untersuchenden Substanz benutzt wird.

Das Löthrohr. Der Apparat besteht aus einer Röhre (von verschiedener Länge, gewöhnlich 20—25 Centimeter) mit einem Mundstück, durch welches mit dem Munde Luft geblasen wird; die Röhre ist mit einem cylindrischen Gefässe (einer Trommel) verbunden und in dieser rechtwinklich ein kleines Röhrchen, das in einer Platinspitze mit sehr feiner Oeffnung endigt, befestigt. Wenn man die Luft in eine leuchtende Flamme (Gas, Kerze, Spirituslampe) bläst, so kann man mit Hilfe des Apparates eine Oxydations- und eine Reductionsflamme erhalten (s. § 33, Anmerkung). Wenn der Versuch an einem Gasbrenner angestellt wird, unterbricht man die Luftzufuhr zu dem Gase, oder was besser ist, man stellt eine am oberen Ende zusammengedrückte und schief abgeschnittene Röhre, zum Austritt des Gases, in die messingene Röhre des Gasbrenners. Die Reductionsflamme erhält man, wenn man das Ende des Rohrs an den Rand der Flamme hält und nicht stark Luft einbläst. Die Flamme nimmt eine schräge Richtung an und zwischen dem äusseren blauen und dem inneren kaum sichtbaren Conus befindet sich der glänzende Kegel der Reductionsflamme. Um die Oxydationsflamme zu erhalten, bringt man, nachdem man die Flamme des Brenners verkleinert hat, das Ende des Löthrohres in die Flamme und bläst stärker Luft hinein als im vorhergehenden Falle; der äussere Conus der Flamme ist die Oxydationsflamme. Das Einblasen der Luft geschieht mit den Backenmuskeln, sodass das Athmen (durch die Nase) nicht beeinflusst wird, und man längere Zeit ohne Anstrengung blasen kann.

Mit dem Löthrohre werden die Körper auf ihre Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit und auch unter Anwendung von Oxydations- und Reductionsreactionen untersucht. Bei der Analyse besteht die Anwendung des Löthrohres hauptsächlich in der Darstellung von Glässern und Beschlägen.

Gläser. Diese Versuche lassen sich auch ebenso gut in dem Gasbrenner anstellen und wir wendeten dieselben auch bereits mehrfach an (§ 40, § 61 u. a.). Die Darstellung der Gläser, und der Gang des Versuches ist genau derselbe wie bei Benutzung des Gasbrenners (s. § 40. Anmerkung). Wir stellen nur das Verhalten der Metalle bei dieser Reaction zusammen.

Gefärbte Gläser geben folgende Metalle. Blaues Glas gibt Kobalt (s. § 63). Blaues Glas, das beim Abkühlen grün wird, gibt Kupfer (in der Reductionsflamme nach dem Abkühlen — roth). Grünes (smaragdgrünes) Glas gibt auch Chrom, dasselbe verändert sich nicht in der Reductionsflamme. Grünes (bouteillengrünes) Glas in der Reductionsflamme gibt Eisen, in der Oxydationsflamme wird es bräunlich, beim Abkühlen gelb. Violettes Glas in der Oxydationsflamme gibt Mangan, in der Reductionsflamme wird es entfärbt. Antimon, Thonerde, Zink, Cadmium, Blei, Kalk, Magnesia, Strontian, Baryt geben klare Gläser, die aber beim Abkühlen undurchsichtig, emailleartig werden (ausser Antimon und Thonerde). Kieselsäure (auch Zinnsäure) ist sehr wenig löslich (Kieselskelett, s. § 127).

Die Schmelzbarkeit der Substanzen prüft man auf Holzkohle, von der man parallelepipedische Stücke abschneidet. Damit die Kohle die geschmolzene Substanz aufsaugt, macht man den Versuch auf der Seite, wo die Jahrringe quer durchschnitten sind. In die Kohle macht man eine Grube, legt in dieselbe die zu untersuchende Substanz und erhitzt

sie mit der Reductionsflamme des Löthrohres, indem man die Kohle in der linken Hand hält. Wenn die Substanz schmilzt und sich zum Theil in die Kohle einsaugt, zum Theil eine geschmolzene Kugel bildet, deutet dies auf Alkalisalze (salpetersaure, chlorsaure Salze verpuffen hierbei, s. § 122 und § 116). Ein zurückbleibender unschmelzbarer Rückstand (bisweilen nachdem vorher Schmelzung im Krystallisationswasser eintrat) deutet auf Kalk, Strontian, Magnesia, Zinkoxyd (alle 4 strahlen beim Glühen starkes Licht aus) Baryt, Thonerde und Kieselsäure. Wenn man den Rückstand, nachdem man ihn mit einem Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Kobalt befeuchtet hat, von Neuem glüht und derselbe wird blau, so deutet dies auf Thonerde, wird er grün, so deutet es auf Zink (s. § 49). Wenn sich bei dem Versuche ein Beschlag bildete, so kann man erst, nachdem man noch folgenden Versuch gemacht hat, einen Schluss ziehen.

Beschläge. Die Substanz wird mit entwässertem kohlensaurem Natrium, indem man behufs besserer Mischung einen Tropfen Wasser zufügt, verrieben. Das Gemisch wird in die Grube auf die Kohle gebracht und mit der Reductionsflamme erhitzt. Das reducirte Metall verwandelt sich zum Theil in Dampf und wird, indem dieser durch die Schicht der Oxydationsflamme hindurchgeht, oxydirt; das Metalloxyd bildet, indem es sich auf der Kohle niederschlägt, den Beschlag. Gold und Kupfer geben Körner und geben keinen Beschlag (Platin, Eisen, Nickel, Kobalt werden auch reducirt, geben aber keine Körner). Arsen gibt einen weissen, sich weit von der Probe absetzenden Beschlag; gleichzeitig tritt der Geruch nach Knoblauch auf. Antimon gibt einen weissen Beschlag und metallische (spröde) Körner, die rauchen, sogar wenn man mit dem Erhitzen schon aufgehört hat. Zink gibt einen gelben Beschlag, der beim Abkühlen weiss wird (die Beschläge der genannten Metalle lassen sich leicht durch Erhitzen von einer Stelle zur andern treiben). Zinn gibt einen blassgelben, beim Abkühlen gelb werdenden Beschlag; derselbe lässt sich nicht verjagen; die Metallkörner sind weich. Blei gibt einen citronengelben Beschlag und weiche Körner. Wismuth gibt einen orangegelben, beim Abkühlen citronengelb werdenden Beschlag und spröde Metallkörner. Cadmium gibt einen rothbraunen, in dünnen Schichten orangegelben Beschlag. Silber gibt einen schwachen dunkelrothen Beschlag (bei Gegenwart von Blei und Antimon himbeerroth).

Die zurückbleibenden Metallkörner untersucht man auf die Weise, dass man, nachdem man mit einem Messer den Theil der Kohle, wo der Versuch angestellt wurde, herausgeschnitten hat, denselben in einem Achatmörser zerreibt, mit Wasser übergiesst und abschlämmt; die schweren Metallkörner bleiben in dem Mörser zurück (s. § 78).

Wir bemerkten bereits, dass diese mit Hilfe des Löthrohres erhaltenen Daten in der qualitativen Analyse bei der Prüfung auf die Löslichkeit der Substanz in Wasser und Säuren mit in Erwägung gezogen werden.

II.

Bunsen's Flammen-Reactionen.

Weiter oben wurde angegeben, dass der Gasbrenner im Stande ist, das Löthrohr vollständig zu ersetzen; eine Vervollkommnung dieser Anwendung sind die von Bunsen eingeführten Flammenreactionen, bei denen man mit Hilfe des Gasbrenners Reductions- und Oxydationserscheinun-

gen, Bildung von Beschlägen u. s. w. erzeugen und das Löthrohr vollkommen entbehren kann. Wir bemühen uns, mit wenigen Worten diese Manipulationen verständlich zu machen; der Grund, warum auch diese Art von Versuchen nicht mit bei den allgemeinen Erläuterungen erwähnt wurde, ist derselbe wie beim Löthrohr.

Die Flamme des Gasbrenners. Wir beginnen die Beschreibung mit der Untersuchung der Flamme des Gasbrenners. Der dunkle (blaue) innere Kegel der Flamme hat, wie bereits bekannt (s. § 11), eine niedrige Temperatur: man benutzt denselben zur Abkühlung der Substanz, die stark erhitzt wurde, oder zur Aufsuchung sehr leichtflüchtiger Substanzen. Fast auf gleicher Höhe mit der Spitze des dunklen Kegels, aber in dem äusseren Kegel liegt der Punkt, wo die Temperatur am höchsten ist (die Lage desselben würde bereits in § 11 erklärt); hier werden alle die Operationen, die eine hohe Temperatur erfordern, vorgenommen: Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit u. dgl. In § 40 (Anmerkung) beschrieben wir schon theilweise den übrigen Theil der Flamme: die Reductions- und Oxydationsflamme. Die Oxydationsflamme wird verschieden angewendet: wie in § 40 angegeben wurde, hat in dem unteren Drittel des äusseren Kegels an der äusseren Grenze der Flamme (niedere Oxydationsflamme) die Oxydationsflamme hohe Temperatur — dieser Theil der Flamme wird hauptsächlich zu Oxydationsreactionen mit den Perlen benutzt. Die obere Oxydationsflamme ist die Spitze des äusseren Kegels der Flamme: die Hitze ist hier nicht hoch, hier werden die Oxydationsreactionen, die keine so hohe Temperatur verlangen, wie z. B. Verbrennungen (der Schwefelverbindungen u. dergl.) vorgenommen. Die Reductionsflamme wird ebenso eingetheilt: Die untere Flamme (die Lage derselben wurde bereits in § 40 bestimmt; daselbst wurde auch bemerkt, dass man bei diesen Reactionen auch den Luftzutritt zu dem Gase verringert) wird zur Reduction der Gläser und zu Reactionen auf der Kohle benutzt. Die obere Reductionsflamme bildet das leuchtende Züngelchen, mit dem der innere dunkle Kegel endigt: dieser Raum der Flamme wird zu Reductionen der Metalle und zur Darstellung von Beschlägen benutzt.

Die Manipulationen. Die Reactionen, die von Bunsen zur Analyse angewendet werden, bestehen 1. in der Prüfung der Einwirkung hoher Temperatur auf verschiedene Körper, oder 2. in der Anwendung von Reductions- und Oxydationsreactionen (Bildung von Beschlägen). Wir betrachten zuerst die Manipulationen.

1. *Das Verhalten der Körper zu hohen Temperaturen* wird an sehr dünnen Platindrähten (ein Decimeter des Drahtes darf nicht mehr als 0,034 Gr. wiegen) oder an einem sehr dünnen Asbestfaden geprüft. Wenn ein Körper längere Zeit erwärmt werden muss, befestigt man den Platindraht oder den Asbest in ein kleines Glasröhrchen, welches wiederum an einem besonderen Stativ befestigt wird. Der Grad des Erhitzens wird bis zu einem gewissen Grade nach der Farbe des glühenden Platindrahtes bestimmt; die Substanzen werden von dem kalten bis zu dem heissesten Theil der Flamme geprüft. Bei den Versuchen beobachtet man 1. die Schmelzbarkeit, 2. die Flüchtigkeit (Dauer der Verflüchtigung), 3. die Flammenfärbung und 4. die Lichtausstrahlung bei Substanzen, die im vorhergehenden Paragraphen erwähnt wurden. Die Reactionen der Flammenfärbung sind zum Theil schon bekannt (s. auch folgende Anmerkung).

2. *Die Reductionsreactionen* werden verschiedenartig angestellt: 1. erwärmt man in kleinen, dünnen Glasröhrchen die Substanz mit Russ,

Natrium und Magnesium (zur Prüfung auf Quecksilber, Schwefel, Selen, Phosphor). 2. Bei der Reduction der Metalle mit Kohle und Soda wendet man folgendes Verfahren an: das Holz eines gewöhnlichen Schwefelhölzchens überzieht man mit geschmolzener krystallisirter Soda und glüht in der Flamme, das Holz verkohlt und saugt die geschmolzene Soda ein. Nachdem man auf die zu untersuchende Substanz einen Tropfen geschmolzene Soda hat fallen lassen und mit derselben gemischt hat, bringt man das Gemisch an das Ende des Schwefelholzes und schmilzt es an dasselbe an; das so zubereitete Schwefelholz bringt man in die Reductionsflamme. Nachdem man es aus der Flamme entfernt und in einem Mörser zerrieben hat, wird das ausgeschiedene Metall ausgewaschen. Weiter unten ist das Verfahren beschrieben, welches gestattet, mit der erhaltenen minimalen Menge des Metalles characteristische Reactionen anzustellen.

3. *Beschläge auf Porzellan.* Zur Auffindung der Metalle benutzt Bunsen die Untersuchung der verschiedenen Beschläge: des Metalles selbst, dessen Oxydes, dessen Jod- und Schwefelverbindung. Die beiden ersten Beschläge werden unmittelbar erhalten, und werden nachher in die Jod- und diese in die Schwefelverbindung übergeführt. Die Metallbeschläge werden erhalten, indem man die zu untersuchende Substanz an einem Asbestfaden in den oberen Theil der Reductionsflamme (in das Züngelchen) einführt; unmittelbar über den Asbestfaden hält man eine kleine mit Wasser gefüllte Porzellanschale. Den Oxydbeschlag erhält man auf dieselbe Weise, nur hält man die Substanz in die obere Oxydationsflamme (in die Spitze des äusseren Kegels). Den Jodbeschlag erhält man aus dem Oxydbeschlag durch Einwirkung von gasförmigem Jodwasserstoff (in einem Exsiccator, auf dessen Boden sich Jodphosphor befindet). Den Schwefelbeschlag erhält man, indem man den Jodbeschlag einem mit Schwefelammonium gesättigten Luftstrome aussetzt. Weiter unten wird das Verfahren, nach dem die Beschläge untersucht werden, angegeben.

4. *Oxydationsreactionen* mit geringen Mengen der Substanz. Bunsen verfährt auf folgende Weise: Ein Platindraht von der Stärke eines Haares wird an dem einen Ende zu einer hinlänglich flachen Spirale, sodass ein Löffelchen gebildet wird, zusammengedreht (die Weite der Oeffnung ist 2—3 Millimeter), in dasselbe bringt man ein Gemisch der zu untersuchenden Substanz mit Soda, oder mit Soda und Salpeter. Die Schmelze wird wiederum nach einem besonderen Verfahren, das weiter unten angegeben ist, untersucht.

5. Färbung der Borax- oder Phosphorsalzperle: Diese Versuche werden unter den gewöhnlichen Bedingungen ausgeführt.

Reactionen der Aufsuchung. Wir betrachten jetzt, wie man die beschriebenen Methoden zur Untersuchung einer grossen Anzahl von Verbindungen gruppiren kann. Wir behalten die von Bunsen gegebenen Gruppirungen bei.

I. *Versuch der Darstellung von Beschlägen* (auf dem Platindrahte oder dem Asbestfaden, s. 3.) Beschläge geben: Te, Se, As, Sb, Bi, Hg, Tl, Cd, Zn, In. Man erhält Metall- und Oxydbeschläge; letztere werden nach ihrer Prüfung in Jodid und Sulfitbeschläge übergeführt. Alle vier Beschläge werden untersucht. Die Metallbeschläge werden mit verdünnter Salpetersäure (20 % Anhydrid — in der Tabelle mit 1 bezeichnet) untersucht. Die Oxydbeschläge werden durch Reduction mit Chlorzinn (in der Tabelle mit 2 bezeichnet) untersucht; wenn keine Reduction stattfand, fügt man zu dem Chlorzinn einen Tropfen Aetznatron (s. 3):

	Metallbeschlag	Oxydbeschlag	Jodidbeschlag	Sulfürbeschlag
Te	Schwarz, a. R. braun. 1 kaum lösend.	Weiss. 2 Schwarz. 3 Schwarz. 4 Gelblich.	Braun t verschwindend. 6 verschwindend.	Schwarz, Schwarzbraun 7 t verschwindend.
Se	Himbeerroth, a. R. ziegelroth. 1 kaum lösend.	Weiss. 2 Ziegelroth. 3 Schwarz. 4 Weiss.	Braun, 5 nicht vollständig verschwindend. 6 nicht verschwindend.	Gelb, orangegelb, 7 orangegelb, t verschwindend.
As	Schwarz, a. R. braun. 1 kaum lösend.	Weiss. 2 Weiss. 3 Weiss. 4 Gelbbraun lösend.	Gelb, 5 t verschwindend. 6 verschwindend.	Gelb. 7 verschwindend.
Sb	Schwarz, a. R. braun. 1 kaum lösend.	Weiss. 2 Weiss. 3 Weiss. 4 Schwarz unlöslich in NH_3.	Orangegelb, 5 Gelbwerdend t, verschwindend. 6 verschwindend.	Orangegelb. 7 verschwindend.
Bi	Schwarz, a. R. braun. 1 kaum lösend.	Gelblich. 2 Weiss. 3 Schwarz. 4 Weiss.	Braun a. R. röthlich. 5 rothgelb. 6 t verschwindend.	Braun. 7 nicht verschwindend.
Hg	Grau, nicht zusammenhängend. 1 schwer lösend.		Roth und gelb. 5 nicht verschwindend. 6 t verschwindend.	Braun. 7 nicht verschwindend.
Tl	Schwarz, a. R. braun. 1 schwer lösend.	Weiss. 2 Weiss. 3 Weiss. 4 Weiss.	Gelb. 5 nicht verschwindend. 6 nicht verschwindend.	Schwarz, a. R. blaugrau. 7 nicht verschwindend.
Pb	Schwarz, a. R. braun. 1 sofort lösend,	Gelb. 2 Weiss. 3 Weiss. 4 Weiss.	Hellgelb. 5 nicht verschwindend. 6 t verschwindend.	Braun, dann schwarz. 7 nicht verschwindend.
Cd	Schwarz, a. R. braun. 1 sofort lösend.	Schwarzbraun, a. R. Weiss. 2 Weiss. 3 Weiss. 4 Weiss schwarz werdend.	Weiss. 6 Weiss.	Gelb. 7 nicht verschwindend.
Zn	Schwarz, a. R. braun. 1 sofort lösend.	Weiss. 2 Weiss. 3 Weiss. 4 Weiss.	Weiss. 6 Weiss.	Weiss, 7 nicht verschwindend.

der Beschlag wird mit salpetersaurem Silber befeuchtet und Luft, die mit Ammoniak gesättigt ist, darauf geblasen (hierzu benutzt man eine Spritzflasche, deren Röhren verkehrt eingesetzt sind, d. h. die die Luft ausführende Röhre ist die kurze), wenn hierbei ein Niederschlag gebildet wird, prüft man dessen Löslichkeit in Ammoniak (4). Jodidbeschlag: Löslichkeit desselben in Wasser, indem man denselben anhaucht, bisweilen erscheint er nach dem Verdampfen wieder (5); mit einem Luft- und Ammoniakstrome (6). Der Jodidbeschlag gibt ausserdem dieselben Reactionen wie der Oxydbeschlag. — Der Sulfitbeschlag wird auf seine Löslichkeit in Wasser durch Anhauchen und auf seine Löslichkeit in Schwefelammonium durch Anblasen (wie beim Ammoniak) oder durch Befeuchten, geprüft (7). Die Lösungen fügt man aus einem Haarröhrchen hinzu. Die Reactionen sind in der Tabelle zusammengestellt (Abkürzungen in derselben: a. R. = am Rand; t. = temporär, die Tabelle s. nebenstehende Seite).

II. *Reductionsversuch* auf dem verkohlten Schwefelholz mit Soda (s. 2). Beschläge werden nicht gebildet, die Metalle werden reducirt. Behandeln im Mörser und Abschlämmen mit Wasser.

1. *Zu Körnern schmelzen nicht zusammen* a) metallisches, magnetisches Pulver: Fe, Ni, Co. Nachdem man das Metallpulver mit einer magnetischen Messerklinge gesammelt hat, löst man es auf Filtrirpapier in einem Tropfen Salpetersäure, beobachtet die Farbe der Lösung und fügt einen Tropfen gelbes Blutlaugensalz (auf Eisen), Aetznatron und Bromwasser (Ni, Co) hinzu. — Färbung der Boraxperle durch die Metalle. b) Das Pulver ist nicht magnetisch: Pd, Pt, Rh, Ir.

2. *Körner geben:* Au, Ag, Cu, Sn. Lösung auf Papier in Salpetersäure für Kupfer (gelbes Blutlaugensalz), Gold in Königswasser (mit Chlorzinn — Cassius' Purpur), Silber und Zinn werden auf Uhrgläschen gelöst: ersteres in Salpetersäure (Fällung mit Salzsäure); Zinn in Salzsäure (Fällung mit $Bi(NO_3)$ und Aetznatron) — für Kupfer auch Boraxperle.

III. *Schmelzen auf der Platinspirale mit Soda* (s. 4) für Mo, W, Mn; mit Soda und Salpeter für Cr, V. Nachdem man die Schmelze in ein paar Tropfen Wasser gelöst hat, lässt man die Lösung in Filtrirpapier einsaugen und fügt von den Reagentien einen Tropfen aus dem Haarröhrchen hinzu. Molybdän und Wolfram geben blaue Farben mit $SnCl_2$ (beide unterscheiden sich von einander durch Einwirkung von Salzsäure und gelbes Blutlaugensalz — Mo wird braun). Chrom durch die rothe Farbe mit salpetersaurem Silber, die grüne mit Chlorzinn. Mangan gibt eine grüne Lösung.

IV. Ti (Ta, Nb) Si, Ur, durch ihr Verhalten zu Borax. Die Metalle der I. und II. Gruppe durch die Flammenfärbung, Flüchtigkeit der Salze u. s. w.

V. *Reduction in einem Glasröhrchen mit Magnesium:* P, S. Phosphor wird in der Bildung von Phosphorwasserstoff beim Befeuchten mit Wasser erkannt. Schwefel an der Reaction auf einem Silberblech (schwarzer Fleck).

Um zu zeigen, wie in einigen Fällen die beschriebene Methode angewendet werden muss, führen wir ein Beispiel an. Vermittelst des gewöhnlichen Ganges der Analyse ist es bekanntlich schwer, geringe Mengen von Zinn und Antimon zu entdecken; nach der folgenden Methode ist dies jedoch leicht. Man röstet auf einem Glasscherben ungefähr 0,3 Gr. der auf dem gewöhnlichen Wege erhaltenen Schwefelverbindungen. Den Rückstand bringt man auf einen Asbestfaden und

erhält in der Reductionsflamme einen Metallbeschlag, den man in einigen Tropfen Salpetersäure löst. Durch Einwirkung von salpetersaurem Silber und Ammoniak erhält man einen characteristischen schwarzen Fleck, der die Gegenwart von Antimon anzeigt. Zur Aufsuchung des Zinns benutzt man eine Boraxperle, die man mit Kupferoxyd ganz schwach gefärbt hat; ein Theil des Röstrückstandes gibt, mit der Boraxperle in der unteren Reductionsflamme erhitzt, eine rubinrothe Färbung, die durch die Reaction des Kupferoxydes zu Kupferoxydul bedingt ist.

Für diejenigen, die sich eingehender mit dieser Methode beschäftigen wollen, verweisen wir auf die Abhandlung Bunsen's: Flammenreactionen in den Annalen der Chemie und Pharmacie (1866), Bd. 138. S. 257 u. f.

III.

Die Spectralanalyse.

§ 136. Wenn Körper auf hohe Temperatur erhitzt werden, erlangen sie die Fähigkeit zu leuchten. Die von glühenden Flüssigkeiten, z. B. von geschmolzenen Metallen, oder von glühenden festen Körpern ausgehenden Strahlen geben beim Durchgange durch ein Prisma ein ununterbrochenes Spectrum (einige Ausnahmen hiervon werden weiter unten aufgeführt). Gase oder Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest sein können, geben, wenn sie bis zum dampfförmigen Zustande erhitzt worden sind, unterbrochene Spectren: in ihnen erscheinen helle oder dunkle Linien. Die Absorptionsspectren, wie die Spectren mit dunklen Linien heissen, werden auch bei der Untersuchung von Strahlen, die durch gefärbte Mittel, durch farbige Flüssigkeiten oder gefärbte Gase gehen, erhalten. Apparate, die zur Erzeugung und Untersuchung der Spectren dienen, heissen Spectroscope.

Das Spectroscop von Kirchhoff und Bunsen. Auf einem Tischchen ist ein Glasprisma mit einem Brechungswinkel von 60° befestigt. Die von der gefärbten Flamme ausgehenden Strahlen gehen durch eine mit einem Objective, welches die Strahlen parallel durchgehen lässt, versehene Röhre, an deren Ende sich ein Spalt befindet, werden durch das Prisma gebrochen und das dadurch erhaltene Spectrum wird mit Hilfe einer zweiten Röhre mit einem Fernrohre, welches ungefähr 6 mal vergrössert, beobachtet. Die Lage der hellen Linien des Spectrums wird auf die Weise bestimmt, dass man dasselbe mit dem Sonnenspectrum oder mit einem anderen vergleicht. Dieses geschieht dadurch, dass sich in dem oberen Theile des Spaltes ein kleines Prisma so befindet, dass das Sonnen- oder ein anderes Licht, indem es in demselben eine totale Reflexion erleidet und in dem grossen Prisma gebrochen wird, ebenfalls ein Spectrum gibt. Durch das Fernrohr sieht man auf diese Weise das Spectrum der gefärbten Flamme und über demselben das Sonnen- oder das andere zum Vergleich genommene Spectrum. Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Linien besteht darin, dass man an dem Spectrum eine Scala anbringt und die Lage der Linien mit Ziffern bezeichnet. Man verbindet deshalb mit dem Apparate noch eine dritte Röhre in der sich eine photographirte Millimeterscala die $^1/_{15}$ verkleinert ist, befindet. Die Abbildung befindet sich auf einer Glasscheibe; die Scheibe ist, ausser an der Stelle, wo sich die Theilung befindet, mit Stanniol bedeckt. Die Scala wird durch eine Kerze oder durch eine leuchtende Gasflamme erleuchtet; das Bild der Scala wird, da es in dem grossen

Prisma eine totale Reflexion erleidet, in dem Fernrohre auf dem Spectrum der zu untersuchenden Flamme sichtbar. Die Theilung 50 entspricht gewöhnlich der dunklen Linie D des Sonnenspectrums oder was dasselbe ist, der gelben Linie des Natriumspectrums.

Eine Vervollkommnung des Apparates von Kirchhoff und Bunsen erreicht man dadurch, dass man das Bild des Spectrums vergrössert, was durch Anwendung von mehreren, z. B. von 6 Prismen erreicht wird. Die Prismen werden auf dem Rande des Tischchens in einem Halbkreise aufgestellt. Das Fernrohr vergrössert bis zu 60 mal und ist mit einer Vorrichtung versehen, die gestattet, dasselbe vollkommen horizontal zu stellen. Dies ist deshalb nothwendig, weil man nur einen Theil des Spectrums auf einmal sehen kann. Ein solcher Apparat gestattet in dem Sonnenspectrum 3000 dunkle Linien zu beobachten [1]).

Ausführung des Versuches. Nachdem man den Apparat aufgestellt hat, d. h. in den Focus das Bild des Spectrums und der Scala gebracht und den Spalt so weit verrengt hat, dass man ein ganz scharfes Spectrum erhält, schreitet man zu dem Versuche. Man bringt zunächst die zu untersuchende Substanz in den vor dem Spalte aufgestellten Brenner: wenn dieselbe fest ist, (irgend ein trockenes Salz) bringt man sie in das Ohr eines Platindrahtes der behufs Befestigung an einem besonderem Stativ in ein Glasröhrchen eingeschmolzen ist. Lösungen bringt man ebenfalls in Glasröhrchen, deren unteres Ende ausgezogen ist; in dasselbe bringt man mehrere feine Platindrähte, die durch die Lösung beständig befeuchtet werden. Anstatt des Gasbrenners benutzt man bisweilen eine Spirituslampe: in diesem Falle befindet sich die Substanz in dem Spiritus der die Lampe speist. Die Anwendung der Spirituslampe und des Gasbrenners ist begrenzt; beide geben ungenügende Hitze und deshalb benutzt man bei der Untersuchung der schweren Metalle, zur Verflüchtigung derselben den electrischen Funken; dies ist das Maximum der Temperatur das erreicht werden kann.

Weiter unten werden die hauptächlichsten Metalle, die so untersucht werden aufgeführt. Bunsen [2]) hat für diese Versuche vorgeschlagen einen Apparat zu benutzen, in dem der Funke einer Ruhmkorff'schen Spirale zwischen Kohlenspitzen die mit einer Lösung des zu untersuchenden Salzes, gewöhnlich des Chlormetalles getränkt sind überschlägt. Der Apparat von Lecoq de Boisbaudran [3]) ist noch einfacher: man bringt die Lösung in einen kleinen Probircylinder in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist; die Oberfläche der Flüssigkeit muss das Ende des Drahtes bedecken. Ueber die Flüssigkeit bringt man einen zweiten Draht (von 1 Mm. Durchmesser) den man mit dem positiven Pole der Ruhmkorff'schen Spirale verbindet. In dem so erhaltenen

[1]) Die Benutzung des Spectroscops zur Untersuchung der Sonne und der Sterne (der Zusammensetzung der Sonne, der Wasserstoffatmosphäre derselben u. s. w.) macht eine andere Einrichtung des Apparates nothwendig. Die Astronomen benutzen sogenannte Apparate à vision directe (Janssen, Secchi, Hofmann). Ein solcher Apparat besteht aus einer Röhre in der hinter dem mit dem Spalt verbundenen Ocjective ein oder mehrere Prismen angebracht sind (in letzterem Falle von verschiedenen Winkeln und Gläsern); das erhaltene Bild kann willkürlich oft vergrössert werden.

[2]) Poggendorfs Annalen. Bd. 155, S. 230 u. 366.

[3]) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, Paris 1874.

Spectrum der Metalle beobachtet man stets Luftlinien die dem Spectrum des Sauerstoffes und Stickstoffes entsprechen.

Zu Versuchen mit Gasen benutzt man sogenannte Geissler'sche Röhren. Diese sind *Glasapparate* die mit eingeschmolzenen Platindrähten versehen sind. Die Gase leuchten, wenn zwischen den Electroden Funken überschlagen. In den Röhren ist das Gas in verdünntem Zustande, um das Ueberschlagen der Funken zu erleichtern. Je nach dem angewandten Gase ist der Funken verschieden gefärbt.

Abhängigkeit der Spectren von den Bedingungen des Versuchs. Wenn man in die Flamme des Gasbrenners verschiedene Verbindungen irgend eines Metalles bringt, bemerkt man, dass das Spectrum nicht verändert wird; es ist dem Spectrum des Metalles selbst, wie durch directe Versuche dargethan ist, gleich. Es wäre denkbar, dass die Bestandtheile eines Salzes ausser dem Metalle, z. B. Schwefelsäure, wenn der Versuch mit einem schwefelsaurem Salze, Chlor, wenn er mit Chlorverbindungen angestellt wurde, keinen empfindlichen Einfluss auf das Spectrum ausüben. Es ist auch der Fall so lange wir mit dem Bunsen'schen Brenner arbeiten; wenn wir aber die Bedingungen verändern, verändern wir auch das Spectrum. Wenn wir die Temperatur bei der der Dampf geglüht wurde, erhöhen, verlieren einzelne Linien, welche bei dem Versuche mit dem Gasbrenner sehr glänzend waren, den Glanz; schwache Linien können glänzend werden, schliesslich können neue Linien auftreten. Das Spectrum des Lithiums hat z. B. im Knallgase eine neue blaue Linie. Bei hoher Temperatur können Linien sichtbar werden, die den nicht-metallischen Bestandtheilen des Salzes entsprechen. Bei den Versuchen mit dem Gasbrenner scheiden die Salze wahrscheinlich infolge der Einwirkung von Kohle Metall aus. Bei dieser Temperatur wird nur das Spectrum des Metalles sichtbar. Ausser diesen Gründen, die der allgemeinen Anwendung des Spectralapparates bei der Analyse hinderlich sind — erscheint es möglich, dass, wenn eine Verbindung in der Flamme nicht zersetzt wurde, der Dampf der Verbindung ein anderes Spectrum geben kann als das Spectrum des in der Verbindung enthaltenen Metalles; sie kann sogar gar kein Spectrum geben. Bei den gewöhnlich zu dem Versuche genommenen Chlormetallen ist dies nicht der Fall. Bei Versuchen mit Gasen ist diese Abhängigkeit des Spectrums von den Bedingungen des Versuches noch auffallender (Stickstoff kann z. B. zwei, vielleicht drei, verschiedene Spectra geben).

Das Spectrum einer Verbindung, welche mehrere Metalle enthält, wird durch die Spectren der einzelnen Metalle gebildet. Es ist deshalb klar, dass die Methode der Spectralanalyse hauptsächlich zur Aufsuchung von Metallen, die Spectren mit wenigen glänzenden Linien besitzen, angewendet wird. Bei der Untersuchung eines Gemisches erscheinen die Linien im Spectrum nach und nach, je nach der Flüchtigkeit der genommenen Verbindungen. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist ausserordentlich. Eine ganz geringe Menge eines Salzes irgend eines Metalles genügt, um wenn auch nur für Augenblicke, glänzende Linien hervorzubringen. Natrium kann aufgefunden werden, selbst wenn es sich nur in Mengen von Millionteln eines Milligrammes findet. Deshalb ist auch bei allen Versuchen mit dem Spectroscop stets die Natriumlinie im Spectrum, wenn auch keine Natriumverbindung zu dem Versuche genommen wurde. Der Staub zeigt stets die Natriumlinie.

Umkehrung der Spectren. Die glänzenden Linien des Spectrums der Metalle können in dunkle Linien umgekehrt werden. Wenn eine durch ein Metallsalz, z. B. ein Natriumsalz, gefärbte Flamme, welche

nur eine gelbe Linie gibt, mit einer anderen stärkeren Lichtquelle welche ein ununterbrochenes Spectrum gibt, z. B. mit dem Drummond'schen Lichte beleuchtet wird, erhält man ein Spectrum in dem sich an Stelle der glänzenden gelben Natriumlinie eine dunkle Linie befindet. Wenn man denselben Versuch mit einer Verbindung anstellt, in der mehrere Metalle vorhanden sind, erhält man ein Spectrum mit vielen dunklen Linien die in ihrer Lage mit den glänzenden Linien der Spectren derselben Metalle übereinstimmen.

Die Erscheinung der glänzenden Linien und die Umkehrung derselben in dunkle erklärt Kirchhoff durch folgende Hypothese: Bei Körpern ist die Ausstrahlungs- und Absorptionsfähigkeit für Strahlen jeder Wellenlänge bei ein und derselben Temperatur gleich. Bei grösserer Ausstrahlungsfähigkeit einer Flamme für Strahlen von bestimmter Wellenlänge erscheinen im Spectrum glänzende Linien: umgekehrt wird die Flamme dieselben Strahlen, infolge der grösseren Absorptionsfähigkeit, absorbiren, wenn sie mit einer stärkeren Lichtquelle, welche ein ununterbrochenes Spectrum gibt, beleuchtet wird. Auf diese Weise scheint es, da die übrigen Theile des Spectrums keine empfindliche Abänderung erleiden, als ob dunkle Linien auftreten.

Das Zusammenfallen der hellen Linien der Spectren der Metalle mit den dunklen Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums, die Umkehrung der hellen Linien in dunkle, führte auf die Idee von der Identität ihres Ursprunges in beiden Fällen. Durch Vergleichung des Sonnenspectrums mit den Spectren der Metalle hat man sehr wahrscheinliche Schlüsse auf die Zusammensetzung der Sonnenatmosphäre gezogen. Die Sterne mit selbständigen, nicht von der Sonne herrührendem Lichte, geben Spectren mit hellen Linien.

Absorptionsspectren. Wenn ein Strahl von einer Lichtquelle, die ein continuirliches Spectrum gibt, durch Lösungen von Erbium- und Dydimsalzen geht, erleidet er eine Veränderung. Es werden dann im Spectrum für diese Metalle characteristische dunkle Linien erhalten. Das Erbiumspectrum wird durch 8 dunkle Linien characterisirt; im Dydimspectrum sind weniger enthalten. Diese Spectren sind weiter unten bei den bezüglichen Metallen beschrieben. — Auch beim Durchgange von Strahlen durch einige gefärbte Flüssigkeiten und Gase werden Absorptionsspectren erhalten. Besonders viele dunkle Linien sind in dem Spectrum enthalten das beim Durchgange eines Strahles durch Untersalpetrigsäureanhydrid erhalten wird. Chlor-, Brom- und Joddämpfe u. a. zeigen gleiches Verhalten. Von Flüssigkeiten bildet das Blut ein ähnliches Beispiel. In diesen Fällen wird das Spectroscop mit Vortheil zur qualitativen (bisweilen auch quantitativen) Analyse ähnlicher gefärbter Flüssigkeiten angewendet (Spectralanalyse des Blutes u. a.).

Wir gehen jetzt zur Betrachtung der Spectren der Elemente über, hauptsächlich der Spectren der Metalle; für einige von ihnen ist es besser das Flammenspectrum, für andere dagegen das Funkenspectrum zu verwenden.

Die Spectren der Metalle. Flammenspectren. Für folgende Metalle sind die Flammenspectren besser als die Funkenspectren: die Versuche stellt man mit dem Bunsenschen Gasbrenner an. Die Lage (und zum Theil die Breite) der hellen Linien wird durch Ziffern bezeichnet. In der oben angegebenen Scala, entspricht der Theilstrich 50 der Fraunhofer'schen Linie D; die Entfernung zwischen den Linien A (15) und H (165) = 150 Theilstrichen.

Kalium wird durch die rothe Linie α (15) und die indigoblaue β (160) characterisirt.

Natrium. Fast vollständige Absorption der anderen Farben; die einzige sehr glänzende gelbe Linie α (50) entspricht der Fraunhofer'schen Linie D und besteht wie diese aus zwei Linien.

Cäsium. Besonders characteristisch ist die blaue Linie α (111) und β (109) die sehr glänzend und scharf begrenzt ist. Weniger glänzende Linien sind im Grün, Orange und Gelb; die im Orange γ (42 u. 44) besteht aus zwei Linien.

Rubidium. Eine sehr glänzende indigoblaue Linie α (142) u. β (140); characteristisch sind auch die rothen Linien γ (13) und δ (11). Die Linien im Gelb, Orange, Grün sind nicht characteristisch.

Lithium gibt ein sehr einfaches Spectrum. Eine glänzende carminrothe Linie α (30) und eine schwache orangefarbene Linie β (45).

Baryum. Glänzende breite grüne Linien α (74—76) und β (77—79); die gelbgrüne Linie γ (60) ist weniger characteristisch. Ausserdem noch viele schwächere Linien in Grün, Gelb und Roth.

Strontium. Das Spectrum des Strontiums besitzt characteristische Linien. Die orangefarbene Linie α ist sehr breit (44—47), die rothen Linien β (31—33) und γ (34) und die blaue δ (107—108) sind ebenfalls characteristisch, namentlich die letztere zum Unterschied von den Spectren des Baryums und Calciums.

Calcium. Eine glänzende grüne Linie β (60—62) und eine scharfe orangefarbene Linie α (41—43). Zwischen denselben sind noch einige.

Thallium hat wie das Natrium nur eine einzige Linie, eine ausserordentlich glänzende smaragdgrüne Linie α (70).

Indium. Das Spectrum enthält nur zwei blaue Linien α (115) und β (154).

Funkenspectren. Sehr viele Salze erforderen, da sie in der Gasflamme, wegen ungenügend hoher Temperatur derselben, nicht flüchtig sind, die Anwendung des Funkenspectrums zu ihrer Untersuchung. Wir werden nicht alle Spectren der Metalle, die auf diese Weise erhalten werden können, anführen. Wir begnügen uns mit der Aufführung der Spectren des Magnesiums und der Ceritmetalle, für welche dieser Weg der Analyse besonders bequem ist. Zum Versuch verwendet man die Chlormetalle. Die Breite des Spaltes muss derart sein, dass die Streifen im Roth für das Chloryttrium deutlich in Linien getheilt sind. Von den vielen Linien der Spectren führen wir nur die schärfsten an.

Magnesium, eine einzige blaue Linie 74,5.

Erbium, besonders scharfe Linien 41,5; 60; 63 in Orange und Grün. (s. § 69.)

Yttrium, 41—44, eine Gruppe vieler Linien deren Glanz nach Violett zunimmt; 45—48 eine Gruppe von Linien. Einzelne Linien sind besonders glänzend bei 60; 65,5; zwei Linien 73,5—74; 88; 89; ausserdem viele weniger scharfe Linien.

Cer, sehr glänzende Linien bei 67,5; 71, ausserdem viele andere Linien.

Lanthan. Das Spectrum zeigt Linien von denen die characteristischsten sind: 53; 53,5; 62; 64; 67; 70 und 87.

Dydim. Das Spectrum ist einfach. Besonders glänzend sind zwei Linien bei 70; weniger glänzende sind bei 69; 70,5; 72.

Die Absorptionsspectren sind besonders characteristisch für die Erbium- und Dydimsalze und bilden ein ausgezeichnetes Mittel dieselben zu entdecken, selbst wenn sie in ganz geringen Mengen vorhanden sind.

Man bringt die Lösungen in Glasgefässe mit parallelen Wandungen und lässt von einem leuchtenden Gasbrenner Lichtstrahlen durchgehen.

Erbium. Wir führen die am meisten bemerkbaren Streifen an: 32—38, Minimum der Helligkeit bei 35; 72—75; weniger bemerkenswerth 29—30; 65—68; 68,5—91,5. Nach den Versuchen von Bunsen und Bahr bildet das Erbiumoxyd bis jetzt die einzige Ausnahme (wahrscheinlich auch das Dydimoxyd) von der zu Anfang aufgestellten Regel, dass glühende feste Körper ein continuirliches Spectrum geben. Das glühende Erbiumoxyd strahlt das grüne Licht sehr glänzend aus; das Spectrum enthällt 8 glänzende Linien auf demselben Platze, wo die dunklen Linien des Absorptionsspectrums sind.

Dydim. Besonders bemerkbare Streifen: 49,5—54,5; 55—56; 69—74; 77—78. Weniger bemerkbare: 29—30; 74,5—76; 92—93; 99—101.

Spectren einiger Gase. Die Geissler'sche Röhre, welche die verdünnten Gase enthält, wird vertical vor den Spalt des Spectroscops gestellt. Wir führen nur die Spectren von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff an. Letztere beide sind besonders nothwendig, weil bei den Versuchen mit Funkenspectren in dem untersuchten Spectrum sich immer Luftlinien, von dem in der Luft vorhandenen Sauerstoff und Stickstoff herrührend, vorfinden.

Wasserstoff. Das Spectrum enthält nur 3 Linien: eine im Orange, 34; eine im Blau, 89,5 und eine im Violet 127,5.

Stickstoff. Das Spectrum enthält sehr viele Linien in Orange, Grün, Blau, Violett.

Sauerstoff. Besonders glänzend sind folgende Linien: 34,5; 50; 82,5. Weniger glänzend: 42,5; 44; 49; 55,5; 56; 57; 59; 61; 62,5; 63,5; 64; 68; 71; 75; 81; 101,5—105; 117—120.

Benutzung des Spectroscops bei der Analyse. Nachdem wir uns mit der Art und Weise der Untersuchungen bekannt gemacht haben, betrachten wir die Anwendung derselben zur Analyse. Bis jetzt wird das Spectroscop bei den practischen Arbeiten im Laboratorium selten angewendet; die unzureichende Allgemeinheit der Methode, die Schwierigkeit der Analyse complicirter Gemische auf diesem Wege, das Unzulängliche der spectralanalytischen Reactionen zur Beantwortung aller Fragen der Analyse, war der Grund hierfür. Dies gilt auch noch jetzt, obschon Bunsen die Anwendung dieser Methode bedeutend erweitert hat. Nichtsdestoweniger macht die ausserordentliche Empfindlichkeit die Anwendung des Spectroscopes bei der Aufsuchung geringer Mengen von Elementen unersetzlich; mit Hilfe der Spectralanalyse wurden Rubidium, Cäsium, Thallium, Indium, Gallium entdeckt. Nicht nur die Prüfung der Reinheit einer Substanz und die Aufsuchung geringer Mengen von Elementen, sondern auch wie Bunsen gezeigt hat, einige specielle Fälle der Analyse, z. B. der Ceritmineralien, geschieht besser mit dem Spectroscop als auf dem gewöhnlichen Wege. Wir geben einen kurzen Abriss der Manipulationen, die bei dieser Analyse angewendet werden.

Gruppe der Alkalimetalle und Thallium. Man untersucht in der Flamme des Gasbrenners. Bei gleichzeitiger Gegenwart werden direct, ohne vorherige Trennung, Lithium, Natrium und Thallium, sogar in ganz geringen Mengen aufgefunden. Zur Entdeckung von Kalium, Rubidium und Cäsium fällt man die concentrirte Lösung mit Platinchlorid und kocht den Niederschlag 20 oder 30 Mal mit wenig Wasser aus. Nach 5 maligem Auskochen untersucht man einen Theil des Rückstandes, in-

dem man ihn in Papier einwickelt und dasselbe verbrennt. Zuerst erscheinen die Kaliumlinien, bei längerem Kochen treten auch die Linien von Rubidium und Cäsium auf.

Gruppe der alkalischen Erdmetalle. Für Baryum, Strontium und Calcium wendet man Flammenspectren an. Zur Prüfung geringer Mengen von Baryum und Strontium mit viel Calcium, nimmt man die salpetersauren Salze und erwärmt sie gelinde mit wasserfreiem Alkohol. Den mit Alkohol ausgewaschenen Rückstand bringt man in Papier gewickelt an einem Platindrahte in die Flamme, den erhaltenen Rückstand befeuchtet man mit einem Tropfen Salzsäure und bringt ihn behufs Untersuchung mit dem Spectroscop in die Flamme. — Zur Aufsuchung geringer Mengen von Strontium und Calcium neben viel Baryum behandelt man die Chlormetalle mit Alkohol und verfährt wie vorher.

Gruppe der Ceritmetalle. Zur qualitativen Analyse der Ceritmineralien ist die Spectralanalyse besonders bequem. Wir führen ein Beispiel der Analyse des Gadolinits von Bunsen an. Nach der Entfernung der Kieselsäure (s. § 69) untersuchte er die salzsaure Lösung. Sie gab das Absorptionsspectrum des Dydims, besonders scharf die Linie 55; bei weiten schwächer waren die Absorptionsstreifen des Erbiums, doch war die Linie 35 scharf sichtbar, weniger scharfe Linien waren 65—68. Die Lösung auf einem Platindrahte in die Flamme gebracht gab das Calcium- und Natriumspectrum. Das Funkenspectrum zeigte Yttrium mit verschiedenen Gruppen von Linien zwischen 40 und 50; von dem Cerspectrum war nur eine, eben die characteristische Linie 70,9 sichtbar; Lanthanspectrum wurde nicht beobachtet. Es wurden also in dem Minerale Yttrium, Erbium, Dydim, Cer, Calcium und Natrium gefunden.

Vierter Theil.

BEISPIELE ZUR QUANTITATIVEN GEWICHTSANALYSE.

Nachdem in § 3 die Grundzüge und die Eintheilung der Reactionen der quantitativen Analyse auseinandergesetzt worden sind, betrachten wir, da wir uns bereits in dem ersten und zweiten Theile mit den hauptsächlichsten Methoden der quantitativen Bestimmung und Trennung der verschiedenen Elemente bekannt gemacht haben, in dieser Abtheilung die praktisch nothwendigen Manipulationen in ihrer Anwendung bei quantitativen Bestimmungen.

§ 137. **Auswahl der Substanz zur Analyse.** Wenn man die quantitative Analyse einer gegebenen Substanz zu machen hat, muss man Sorge tragen, dass dieselbe gleichartig ist und muss alle zufälligen Beimischungen entfernen, damit die Zahlen, welche man bei der Analyse erhält, wirklich der Zusammensetzung der Substanz, entsprechen. Bei chemischen Verbindungen erkennt man die Gleichartigkeit der Substanz am besten an der krystallinischen Form; die Entfernung der zufälligen Beimischungen geschieht in diesem Falle einfach durch Umkrystallisiren. Die Wahl der Probe zur Analyse bürgt, wenn sie gut und vollkommen gleichmässig auskrystallisirt ist, für die Wahrheit der erhaltenen Zahlen. Die in Wasser unlöslichen Substanzen können zum Theil auf eine ähnliche Art aufgesucht werden; viele von ihnen sind krystallinisch, und mit dem Mikroskop erkennt man alsdann die Gleichmässigkeit ihrer Krystallformen. Amorphe unlösliche Substanzen müssen möglichst gut gewaschen werden u. s. w.; bei ihnen hat man aber weniger Garantien für ihre Gleichartigkeit. Ebenso ist es bei den Mineralien, bei denen man sich bemühen muss, dieselben von anhängenden Gesteinen zu befreien und zur Analyse die reinsten Stücke zu verwenden: oft muss man hierzu eine starke Lupe oder den Magnet u. s. w. zu Hilfe nehmen. Nachdem so für die Analyse Garantien geboten sind, schreitet man zu derselben, wenn man die qualitative

Zusammensetzung der Verbindung kennt. Die qualitative Analyse muss uns sagen, welche von den Bestandtheilen in der zu untersuchenden Substanz sich hauptsächlich finden und welche (wie z. B. in Mineralien) in geringer Menge, als Spuren, in ihr enthalten sind — die Auswahl der Methode der Analyse hängt wesentlich davon ab.

Die Zerkleinerung. Für die folgenden analytischen Operationen ist es nothwendig, dass die Substanz zerkleinert ist. Die Substanz wird deshalb in einem Achatmörser zu Pulver zerrieben. Krystallisirte Salze lassen sich leicht zerkleinern: am schwierigsten ist die Zerkleinerung der Mineralien. Nachdem man grössere Stücken ausgesucht hat, wickelt man dieselben in Papier und zerschlägt sie auf einem Stahl-Ambos oder direct in einem Stahlmörser mit einem Hammer in kleine Stücken, die man schliesslich in einem Achatmörser zerreibt. Substanzen, die in Wasser oder Säuren leicht löslich sind, brauchen nicht so fein zerrieben zu werden; wenn aber die Substanz, um in Lösung gebracht zu werden, erst geschmolzen werden muss u. s. w., ist auf die Zerkleinerung ganz besondere Sorgfalt zu verwenden. Das Zerreiben im Mörser wird so lange fortgesetzt, bis eine mit dem Finger herausgenommene Probe, wenn man sie zwischen dem Daumen und Zeigefinger der Hand reibt keine Mineralkörnchen mehr wahrnehmen lässt. Bisweilen beutelt man die Substanz: man bedeckt die Oeffnung eines Glases mit einem Stück Leinwand, welches etwas in das Glas hineinhängt, so dass ein Säckchen gebildet wird; die bereits pulverisirte Substanz bringt man in dasselbe, bedeckt sie mit Blase und bindet das Glas zu. Beim Schütteln wird das Pulver gebeutelt und sammelt sich am Boden des Glases. Das feinste Pulver erhält man durch Schlämmen: hierbei muss man die Substanz in dem Mörser mit Wasser zerreiben. Die zerriebene Substanz bringt man in ein grosses Glas, fügt Wasser hinzu, rührt mit einem Glasstabe um und giesst nach kurzem Stehenlassen die trübe Flüssigkeit, ohne den Niederschlag, in ein anderes Glas; den Niederschlag übergiesst man von Neuem mit Wasser, rührt um und verfährt wie angegeben. Wenn eine genügende Menge Pulver abgeschlämmt worden ist, lässt man dasselbe vollkommen absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab und trocknet das Pulver in demselben Glas. — Metalle und Legirungen werden, wenn sie nicht spröde sind und zerrieben werden können, zu dünnem Blech ausgeschlagen; das Blech wird mit einer Scheere zerschnitten.

Das Trocknen der zur Analyse genommenen Substanz hat den Zweck, das hygroskopische Wasser, welches sich immer als zufälliger Bestandtheil findet, zu entfernen. Die Methoden zur Trocknung sind sehr verschieden, weil einerseits das hygroskopische

Wasser bisweilen schwer zu entfernen ist, und andererseits Substanzen, besonders Salze mit Krystallisationswasser dasselbe oft sehr leicht verlieren. Salze mit Krystallisationswasser werden zwischen Filtrirpapier getrocknet; man bringt dieselben, nachdem man sie vorher zerrieben, zwischen Schichten von Filtrirpapier und presst sie einige Male möglichst schnell zwischen frischen Schichten desselben. Das ausgepresste Pulver wird sofort in ein Glasröhrchen, welches mit einem Pfropfen verschlossen wird, gebracht und bald darauf gewogen. Salze, welche an der Luft nicht verwittern, trocknet man an der Luft (auf einem Uhrglase bis zu constantem Gewicht) oder seltener unter einer Glocke, die auf einer aufgeschliffenen Glasscheibe auf der ein Gefäss mit Schwefelsäure zur Trocknung der Luft sich befindet, steht (wir bemerken, dass hierbei bisweilen Verlust des Krystallisationswassers stattfindet). Die entwässerte Substanz wird behufs Entfernung des hygroskopischen Wassers in einem Luftbade auf 100° erhitzt; letzteres ist ein Kasten aus Kupferblech mit einer Thüre und einer Bank inwendig zur Aufnahme der zu trocknenden Gegenstände. Das Bad wird mit einer Lampe erhitzt und die Temperatur desselben mit einem Thermometer gemessen. In Laboratorien hat man auch Dampfapparate; diese Bäder (mit doppelten Wandungen) werden durch Wasserdampf auf 100° erhitzt.

Zur Trocknung bringt man die Substanz auf ein Uhrglas; die vollständige Trocknung kann nur durch das gleichbleibende Gewicht bei zwei auf einanderfolgenden Wägungen erkannt werden. Um der Wiederaufnahme von Feuchtigkeit vorzubeugen, bedeckt man beim Wägen das Uhrglas, in dem sich die Substanz befindet, mit einem anderen Uhrglase (deren beide Ränder aufeinander geschliffen sind), beide Gläser werden durch eine kupferne Klemme zusammengehalten und werden mit derselben gewogen. Einige Substanzen müssen schliesslich geglüht werden um das hygroskopische Wasser vollständig zu entfernen. Das Glühen geschieht in einem Platintiegel. Die angegebenen Manipulationen werden auch zur Bestimmung des Wassers in Salzen u. a., wie in § 131 angegeben, benutzt.

Das Wägen. Da ich hauptsächlich die Anfänger im Auge habe, so beschreibe ich nicht wie man die Richtigkeit der Waage und Gewichte controlirt, auch nicht den Process des Wägens selbst; letzteres zu beschreiben ist zu schwer, während man es im Laboratorium in wenigen Minuten zeigen kann — ich richte deshalb mein Augenmerk nur auf eine Vorsichtsmassregel, die bisweilen von dem Anfänger vergessen wird: keine Veränderung auf der Wagschale vorzunehmen, ohne sie vorher zu arretiren und nicht die zu wägende Substanz direct auf die Wagschale zu setzen. Wir be-

trachten die Methoden wie am besten gewogen wird. Als Hauptregel gilt, dass die Apparate, welche man wiegen muss, so wenig als möglich wiegen. Die Substanz wird getrocknet (s. vorhergehend) abgewogen und zwar direct in einem Platintiegel, dessen Gewicht vorher bestimmt wurde, wenn nach dem Wägen in demselben Tiegel irgend eine Operation, z. B. Glühen oder das Mischen mit irgend einer anderen Substanz und nachheriges Schmelzen u. s. w. vorgenommen werden soll. Wenn dagegen, wie es am häufigsten vorkommt, nach dem Wägen die Substanz in Wasser oder Säuren in einem anderen Gefässe gelöst wird, geschieht das Abwägen am besten in engen gläsernen Röhrchen, die mit einem Pfropfen verschlossen werden (oder auch mit einem anderen etwas weiteren an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen — Probirgläser mit verschiedenem Durchmesser). Nachdem man die Substanz in die Röhre gebracht und gewogen, öffnet man vorsichtig den Pfropfen, schüttet so viel als nöthig in das Glas oder den Kolben in dem z. B. die Lösung erfolgen soll, schliesst die Röhre wieder vorsichtig mit dem Pfropfen und wägt von Neuem. Die Differenz der zweiten Wägung mit der ersten ergibt das Gewicht der zur Analyse genommenen Substanz. Es ist gut, wenn man vorher das Gewicht der Röhre ohne Substanz kennt; in diesem Falle weiss man schon nach der ersten Wägung, wie viel in der Röhre Substanz ist, und kann mit dem Auge leicht die nöthige Menge abschätzen. Die Benutzung der Röhre, welche eine sehr genaue Bestimmung der zur Analyse genommenen Substanz gestattet, ist besonders noch dann bequem, wenn man mehrere Proben ein und derselben Substanz abwägen muss. Behufs Vervollständigung bemerken wir, dass bei der Bestimmung des Wassers durch Trocknen bei 100°, wie schon weiter oben angegeben wurde, das Abwägen der Substanz, im Allgemeinen während der ganzen Operation, auf Uhrgläsern (mit Klemme) erfolgt. Wenn die Apparate erwärmt wurden, wägt man sie erst nach dem Abkühlen bis zur Temperatur der Wage; man stellt dieselben zu diesem Zwecke bis zur Wägung in dasselbe Zimmer in dem die Wage steht ($^1/_4$ Stunde). Um hierbei der Absorption von Feuchtigkeit vorzubeugen, stellt man die Apparate unter eine Glocke über Schwefelsäure. Derartige Apparate nennt man Exsiccatoren.

Das Abwägen. Die Menge der Substanz, welche zur Analyse genommen wird, hängt davon ab, wie viele Bestandtheile bestimmt werden sollen (Zahl der Bestimmungen), zum Theil auch von der Genauigkeit der benutzten Methode, von den physikalischen Eigenschaften der Verbindung, und von der Menge des zu bestimmenden Bestandtheils in der zu untersuchenden Substanz. Wenn mehrere Bestimmungen in einer und derselben Portion der Substanz zu machen

sind, wägt man 1—2 Grm. derselben ab (es kann auch vorkommen, dass man einen Bestandtheil, der sich nur in ganz geringer Menge findet, bestimmen muss, wo man alsdann 50—100 Grm. in Arbeit nehmen muss). Wenn nur eine oder zwei Bestimmungen zu machen sind, sind 0,5 —1 Grm. vollkommen genügend; bei guten Methoden kann man auch mit geringeren Mengen als 0,5 Grm. genau arbeiten. Je grösser das Gewicht, desto genauer wird auch die Analyse werden (Fehlerquellen beim Filtriren u. s. w. verringern sich bei grösseren Quantitäten) aber das Arbeiten mit grossen Mengen geht bei weitem langsamer als mit kleinen. Substanzen, welche bei der Analyse in amorphem Zustande erhalten werden (wie z. B. Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd) analysiren sich besser, wenn man von ihnen nur 0,2—0,5 Grm. nimmt. Wir bemerken für den Anfänger noch, dass man die Substanz vollkommen gleichartig nehmen muss, d. h. wenn es z. B. ein Salz mit Krystallisationswasser ist, muss man es zur Analyse entweder vollkommen entwässert nehmen, gewöhnlich indem man vorher eine Wasserbestimmung damit macht, oder krystallisirt, aber dann muss man überzeugt sein, dass es nicht etwa durch Verwittern u. dergl. Krystallisationswasser verloren hat. In letzterem Falle ist es am besten die Analyse mit der frisch umkrystallisirten Verbindung zu machen.

§ 138. **Die Auflösung.** In der Mehrzahl der Fälle scheidet man bei der quantitativen Analyse den zu bestimmenden Bestandtheil als irgend eine unlösliche Verbindung aus einer Lösung aus. Beim Lösen der Substanz in Wasser oder in Säuren wählt man das Gefäss (Glas, Kolben, Schale) derartig, dass in ihm bequem die darauf folgende Ausfällung eines Bestandtheiles geschehen kann (s. weiter unten). Wenn die Lösung durch Erwärmen befördert werden soll, geschieht dies am besten auf dem Wasserbade (s. § 13); anderen Falles auf freiem Feuer, in einem Sandbade u. s. w., doch muss man hierbei Obacht geben, dass die Flüssigkeit nicht siedet, weil hierbei Verlust durch Verspritzen eintreten kann. Wenn die Lösung, wie dies bei Säuren der Fall ist, mit Gasentwicklung verbunden ist (z. B. bei der Lösung kohlensaurer Salze), bewerkstelligt man die Auflösung langsam, indem man die Säure nach und nach zugiesst und dabei das Glas mit einem Uhrglase bedeckt, welches nach Beendigung der Reaction mit Wasser abgespült wird. Lösen in Salpetersäure, Königswasser u. dergl. beim Erwärmen bewerkstelligt man in einem schiefgestellten Kölbchen, oder in einem mit einem Uhrglase bedeckten Kolben. Wenn die Lösung ohne Luftzutritt geschehen muss, z. B. bei Eisenoxydulverbindungen, leitet man während der Auflösung Kohlensäure oder ein anderes nicht einwirkendes Gas ein. Wir gehen nicht zu der weiteren Erklärung des Ganges

der Analyse über, ohne vorher noch zwei Operationen: das Eindampfen und das Schmelzen betrachtet zu haben.

Das Eindampfen. Wenn vor der Ausfällung aus irgend einem Grunde die Lösung eingeengt werden muss, geschieht dies durch Eindampfen, am besten in einer Platinschale (die Benutzung der Platingeräthe s. das Schmelzen) oder in Porzellanschalen. Die Anwendung von Glasgefässen ist zu vermeiden: Wasser und Lösungen greifen das Glas bei längerem Eindampfen ganz merklich an. Das Erhitzen geschieht am besten auf dem Wasserbade oder im Allgemeinen mit Wasserdämpfen. Das Concentriren von Flüssigkeiten, besonders wenn ihr Volumen hinreichend gross ist, geht auch direct über der Gaslampe, wenn man eine kleine Flamme macht und die Schale über die Lampe selbst stellt (der Zwischenraum zwischen dem Boden und dem Brenner darf nicht grösser als 1—2 Centim. sein) doch darf die Flüssigkeit nicht bis zum Kochen erhitzt werden (s. weiter oben). Gleichzeitig muss man Sorge tragen, dass die Lösung beim Eindampfen vor Staub geschützt wird, da man dadurch Filtration und neue Verdünnung der Flüssigkeit mit Waschwasser vermeidet. Wenn eine Lösung eingedampft wird, die einen Niederschlag enthält, so muss das Eindampfen unbedingt auf dem Wasserbade vorgenommen werden, auf freiem Feuer stossen namentlich krystallinische Niederschläge. Ebenso verfährt man auch, wenn eine Flüssigkeit zur Trockne verdampft werden muss. Wenn man trockne Niederschläge zu wiegen hat, geschieht das Eindampfen vorher in einer Porzellanschale. Dann lässt man die stark eingeengte Lösung mit Hilfe eines Glasstabes (s. weiter unten: Filtriren) in eine gewogene Platinschale, in der schliesslich der Rückstand gewogen wird, fliessen. In derselben wird das Eindampfen beendet, indem man in sie auch die Waschwässer mit denen die Porzellanschale ausgewaschen wird, bringt. Beim Auswaschen gibt man drei Mal frisches Wasser in möglichst geringer Menge (bei der Auswaschung kleiner Schälchen nur wenige Tropfen) hinzu, um die einzudampfende Lösung nicht zu sehr zu verdünnen (der Controlversuch für die Beendigung des Auswaschens besteht in dem Eindampfen eines Tropfens des Waschwassers auf einem Platinblech). Vor dem Wiegen wird der Rückstand bei 100^0 oder bei höherer Temperatur getrocknet. Die oft vorkommende Bestimmung der Alkalien durch Eindampfen und Glühen bei Gegenwart von Ammoniumsalzen wird bei den Beispielen betrachtet. Wenn man in einem Platintiegel eine geringe Menge eines Niederschlages und eine schwerflüchtige Flüssigkeit hat, erhitzt man den oberen Theil des Tiegels in dem man ihn schräg stellt, — beim Erhitzen von unten ist Verspritzen schwer zu vermeiden. Diese Operation wird sehr

bequem in einer Muffel ausgeführt, welche in dem Boden, nahe der hinteren Wand eine Oeffnung besitzt, durch welche der obere Theil des Gasbrenners hindurchgeht, während die Muffel selbst auf dem Stern des Brenners ruht. Der Tiegel wird in eine im vorderen Theile des Bodens der Muffel befindliche Oeffnung gestellt.

Das Schmelzen. Substanzen, die in Wasser und Säuren nicht löslich sind, werden durch complicirtere Operationen in Lösung übergeführt: durch Schmelzen mit verschiedenen Substanzen, z. B. kohlensaurem Kalium-Natrium, Soda und Salpeter, saurem schwefelsaurem Kalium u. a. oder durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure u. a. Alle diese Operationen geschehen in Tiegeln, in der Mehrzahl der Fälle benutzt man Platintiegel. Man kann dieselben aber beim Schmelzen von Alkalien und Aetzbaryt nicht anwenden (Platin geht mit den genannten Körpern Verbindungen ein), in diesem Falle benutzt man Silbertiegel. Wenn beim Schmelzen leichtschmelzbare Metalle abgeschieden werden, bilden dieselben leichtschmelzbare Legierungen mit dem Platin und der Tiegel wird durchlöchert. Im Allgemeinen darf das Glühen von Verbindungen des Silbers, Bleis, Zinns, Wismuths, Antimons und Arsens nicht in Platintiegeln, sondern muss in Porzellantiegeln geschehen. Schliesslich können auch Platintiegel in solchen Fällen, wo Chlor entwickelt wird (bisweilen beim Schmelzen mit chlorsaurem Kalium), oder Brom und Jod frei wird, nicht benutzt werden, sondern man muss Porzellantiegel anwenden.

Wir bemerken, dass das gleiche beim Eindampfen von Lösungen in Platingefässen gilt: Lösungen von Aetzalkalien, oder solche die Chlor entwickeln, können nicht in Platingefässen eingedampft werden.

Was die Reactionen des Schmelzens selbst anlangt, so wechseln dieselben in jedem einzelnen Falle, so dass wir sie hier nicht ausführlich beschreiben.

Die Fällung — ist, da sie die am häufigsten vorkommende Operation bei der Analyse ist, auch die wichtigste. Wir richten unser Augenmerk besonders darauf, dass die Bedingungen bei der Fällung, welche im ersten und zweiten Theile aufgeführt wurden (z. B. Concentration der Lösungen, Zeit und andere Bedingungen zur vollständigen Ausfällung) streng beobachtet werden müssen; ebenso darf das Fällen nicht eher als vollendet angesehen werden, als bis man sich durch Controlversuch davon überzeugt hat, dass das Reagens in zur Ausfällung hinreichender Menge zufügt worden ist. Das Ausfällung geschieht, wenn nicht nach der Fällung die Lösung erhitzt werden muss, in einem Glase; Ausfällen, welches mit Kochen verknüpft ist, geschieht entweder in einem Becherkolben oder in einer Porzellan- oder Platinschale.

§ 139. **Die Filtration** hat den Zweck den gebildeten Niederschlag von der Lösung, in der er gebildet wurde, zu trennen.

Als *Filter* benutzt man ausschliesslich glatte, aus sogenanntem schwedischem Papier; man macht sie von verschiedener Grösse, in dem man das Papier nach verschieden grossen runden Schablonen, oder, nachdem man es vierfach zusammengebrochen hat. nach Schablonen, die die Gestalt eines $^1/_4$-Kreises haben (Schablonen nach Mohr), schneidet. Die verschieden grossen Filter benutzt man je nach der Menge des Niederschlages: Der Niederschlag darf nur ungefähr die Hälfte des Filters einnehmen. Für jede Grösse der Filter muss das Gewicht der nach dem Verbrennen derselben zurückbleibenden Asche bestimmt werden (die Methode wird etwas weiter unten beim Glühen der Niederschläge beschrieben). Bei der Filtration saurer Flüssigkeiten ist es besser Filter zu benutzen, die mit verdünnter Salzsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet worden sind.

Die *Glastrichter* müssen einen Winkel von 60^0 bilden und müssen vollkommen eben im Glase sein. Das Filter muss nach dem Trichter gewählt werden, der Rand desselben darf nicht weniger als ca. 1 Centim. von dem Rande des Filters entfernt sein. Nachdem man das Filter in den Trichter eingesetzt hat, befeuchtet man es mit Wasser und drückt es mit dem Finger platt an die Wandungen des Trichters so an, dass keine Luftblasen zwischen dem Papier und dem Trichter bleiben (sonst kann keine vollständige Auswaschung bewerkstelligt werden). Dies gestatten aber nur Trichter die den angegebenen Winkel von 60^0 besitzen; im entgegengesetzten Falle bricht man das Filter unter einem stumpferen Winkel und wenn man es verschieden aufwickelt, kann man dann auch Trichter anwenden, die einen grösseren oder kleineren Winkel als 60^0 haben. Das Wasser, welches man zum Anfeuchten des Filters benutzt, darf nicht herausgegossen werden, sondern muss durchfiltriren. Die Trichter stellt man bei der Filtration in hölzerne Statife (es ist nicht gut, direct den Trichter in den Hals eines Kolbens zu stecken); je nach Bedürfniss stellt man unter den Trichter ein Glas, Kolben oder Schale, wobei man das Ende des Trichters an die Wandungen des Gefässes anlegt, damit die durchgelaufene Flüssigkeit an denselben hinablaufe und nicht tropfenweise direct in die Mitte des Gefässes fällt.

Das Filtriren. Als Grundregel gilt hierbei, dass die Filtration erst dann begonnen wird, wenn sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat und die über ihm stehende Flüssigkeit klar ist (sonst geht der Niederschlag, besonders wenn er krystallinisch ist, mit durch das Filter). Zur Beschleunigung des Absetzens fällt man

die Flüssigkeiten oft in der Wärme und rührt sie beim Fällen um; da die vollständige Ausfällung Zeit verlangt, so hat der Niederschlag in der Mehrzahl der Fälle Zeit genug um sich abzusetzen. Beim Filtriren giesst man die Flüssigkeit, indem man einen Glasstab an die Wandung des Glases hält, vorsichtig demselben entlang an den Rand des Filters und bemüht sich beim Wegnehmen des Glases von dem Glasstabe keinen Tropfen der Flüssigkeit zu verlieren (man kann das Glas an dem äusseren Rande mit Fett bestreichen). Den Glasstab lässt man in dem Glase. Den Trichter und das Glas bedeckt man während des Filtrirens mit einer Glasplatte um das Hineinfallen von Staub zu verhüten. Zuerst filtrirt man blos die Flüssigkeit: wenn sie durchfiltrirt ist, den Niederschlag; die letzten Theile desselben spült man, indem man Wasser in das Glas fügt, heraus und wäscht den Niederschlag schliesslich mit Wasser. Wenn an den Wänden Theilchen des Niederschlages hängen bleiben, so fegt man sie mit einer am Ende abgeschnittenen Gänsefeder, oder mit einem Glasstabe, über dessen Ende ein kleines Stückchen Kautschuckschlauch geschoben ist, oder endlich mit Hilfe eines reinen Fingers hinweg; die an der Feder oder dem Stabe hängenbleibenden Theilchen spült man auf das Filter. Bei einiger Uebung kann man auch, wenn man das Glas über dem Filter umkippt, mit einem Wasserstrahle aus der Spritzflasche die letzten Theilchen des Niederschlages auf das Filter bringen (sehr selten kommt es auch vor, dass man den Niederschlag in dem Glase wieder löst, und von Neuem fällt). Wenn es irgend angeht, filtrirt man heisse Flüssigkeiten, da sie bei weitem schneller filtriren.

Das Auswaschen geschieht entweder direct nachdem man den Niederschlag auf dem Filter gesammelt hat, oder es geht der Filtration, wie weiter unten angegeben wird, die Decantation voraus.

Das Auswaschen auf dem Filter. Das Auswaschen geschieht gewöhnlich mit Wasser (bisweilen aber auch mit anderen Flüssigkeiten — mit Alkohol, Säuren, Ammoniak u. s. w.). Die Flüssigkeit, mit welcher man auswäscht, thut man in die Spritzflasche: die Röhre, der das Wasser entfliesst, ist an dem Ende mit einem Kautschukschlauch nebst Spitze verbunden, damit man mit Hilfe des Fingers den Wasserstrahl nach allen Seiten hin lenken kann. Wenn es angeht, wäscht man mit heissem Wasser. Das Auswaschen beginnt, wenn die ursprüngliche Lösung durchfiltrirt ist; hierbei leitet man den Wasserstrahl auf den von dem Niederschlage nicht eingenommenen Rand des Filters. Das Filter füllt man jedes Mal voll Wasser und wartet bis dasselbe vollständig abgelaufen ist. Man darf nicht vergessen, den oberen Rand des Filters auszuwaschen und gegen das Ende des Auswaschens den Niederschlag auf den klein-

sten Raum zusammenzuspülen. Das Auswaschen kann nur beendet werden, wenn man sich durch einen Controlversuch von der Vollständigkeit desselben überzeugt hat (man dampft einen Tropfen auf einem Platinblech ein oder wählt einen anderen Weg). Wenn man keinen Controlversuch anstellen kann, beurtheilt man die Vollständigkeit des Auswaschens nach der Menge des Waschwassers: wenn man die oben angegebenen Regeln befolgt, ist in der Mehrzahl der Fälle ein 5maliges Auffüllen des Filters mit Wasser hinreichend. Das Auswaschen muss an einem Tage beendet werden; Stehenlassen unausgewaschener Niederschläge auf dem Filter über Nacht und Beendigen des Auswaschens am anderen Tage ist auf keinem Fall zulässig. Wenn man genöthigt ist, den Niederschlag unausgewaschen aufzubewahren, so bringt man ihn nicht auf das Filter, sondern lässt ihn mit Wasser bedeckt in einem Glase.

Das Auswaschen der Niederschläge kann ganz bedeutend abgekürzt werden, wenn man aus einem Kolben, in dessen Hals mit Hilfe eines Stopfens der Trichter luftdicht eingesetzt ist, die Luft aussaugt. Das Auspumpen erfolgt mit Hilfe der Wasserluftpumpen von Bunsen oder Jagn: wo man deren nicht hat, benutzt man einen Aspirator.

Die Decantation (s. S. 49) wird selten benutzt, aber die Decantation verbunden mit Filtration ist eine der am meisten angewendeten Operationen. Hierbei filtrirt man durch das Filter nur die Lösung. Man fügt zu dem in einem Glase befindlichen Niederschlage Wasser (wenn es angeht kochendes), rührt mit einem Glasstabe um, und filtrirt nach dem Absetzenlassen die klare Lösung; man wiederholt dieselbe Operation und schliesslich bringt man den Niederschlag auf das Filter und beendigt auf demselben das Auswaschen. Diese Methode gestattet ein besseres (oft sogar auch schnelleres) Auswaschen eines Niederschlages. Wenn der ausgewaschene Niederschlag von Neuem gelöst und wieder gefällt werden soll (Methode der doppelten Fällung), so bringt man den Niederschlag gar nicht auf das Filter, sondern löst denselben, nachdem man ihn durch Decantation ausgewaschen hat, in dem Glase wieder auf (indem man mit dem Lösungsmittel auch das Filter, durch welches das Waschwasser filtrirt wurde, ausspült) und fällt ihn darin wieder aus.

§ 140. Bestimmung des Gewichtes des Niederschlages.

a) *Durch Glühen. Trocknen des Niederschlages.* Der ausgewaschene Niederschlag wird auf dem Filter zusammen mit dem Trichter getrocknet. Nachdem man den Trichter mit einem runden Stück Papier bedeckt, nimmt man ihn in die linke Hand und biegt mit der rechten den Rand des Papieres so ein, dass man einen festsitzenden Deckel erhält (so bedeckt man auch Gläser in denen sich Lösungen befinden, die vor Staub geschützt werden sollen). Den

Trichter stellt man alsdann in ein Luftbad und trocknet ihn daselbst bei 100°.

Das Glühen. Da beim Glühen auch das Filter mit verbrannt wird, ist es nothwendig, das Gewicht der beim Verbrennen des letzteren zurückbleibenden Asche zu wissen (s. weiter unten). Das Glühen des Niederschlages geschieht je nach den Eigenschaften desselben entweder in einem Porzellan- oder Platintiegel; in ersterem nur dann, wenn man letzteren nicht benutzen kann. Der Tiegel muss vorher geglüht und dann gewogen werden. Nachdem man denselben auf schwarzes Glanzpapier gestellt hat, nimmt man das Filter aus dem Trichter heraus, und bringt den trocknen Niederschlag vorsichtig in den Tiegel. Der Niederschlag muss (durch vorsichtiges Drücken mit den Fingern) so gut als möglich von dem Filter getrennt werden. Das Filter faltet man zusammen, wickelt einen Platindraht spiralförmig um dasselbe, und legt es einstweilen auf die Seite. Nachdem man mit Hilfe einer Federfahne die etwa auf das Glanzpapier gefallenen Theilchen der Substanz in dem Tiegel gesammelt hat, schreitet man zur Verbrennung des Filters. Man stellt zu diesem Zwecke den Tiegel wieder auf das Glanzpapier, hält über denselben das in die Spirale eingewickelte Filter, brennt es mit Hilfe einer Gaslampe an und entfernt dieselbe sofort wieder. Behufs besserer Veraschung muss man das Filter zunächst verbrennen lassen; wenn das Brennen und Glimmen des Filters aufgehört hat, nähert man den Brenner wieder, glüht in der Spitze der Flamme die Platinspirale mit der Kohle und hält während dieser Zeit immer dieselbe über den Tiegel. Das Verbrennen des Filters ist beendet, wenn der Rückstand in der Spirale vollkommen weiss ist (ohne Spur von Kohle). Man wickelt alsdann die Spirale auf oder zieht dieselbe auseinander, jedoch so, dass die Asche direct in den untergestellten Tiegel fällt. Nachdem man wieder die auf dem Glanzpapiere befindlichen Stäubchen gesammelt hat, schreitet man zum Glühen des Niederschlages. Die Dauer und der Grad des Glühens ist sehr verschieden, in der Mehrzahl der Fälle genügt ein viertelstündiges Glühen über der einfachen Gaslampe; bisweilen muss man jedoch auch die Gebläselampe benutzen. Nachdem man den Tiegel (in dem Exsiccator) hat abkühlen lassen, wägt man ihn. Sein Mehrgewicht (gegen die erste Wägung) ergibt das Gewicht des Niederschlages sammt dem der Filterasche.

Sehr selten wird das Glühen des Niederschlages zusammen mit dem Filter vorgenommen (nur bei ganz feinen Niederschlägen, die beim Glühen weggerissen werden, besonders wenn dabei Gasentwicklung stattfindet). Nachdem man den getrockneten Niederschlag in das Filter eingewickelt hat, bringt man denselben in den Tiegel,

den man bedeckt und sehr gelinde erhitzt, damit erst nur das Filter verkohlt. Nach der Verkohlung nimmt man den Deckel ab, stellt den Tiegel innerhalb des Dreiecks schräg und steigert die Hitze bis das Filter vollständig verbrannt, und ganz weiss geworden ist (man kann, wenn es angeht, bisweilen Stückchen von salpetersaurem Ammonium zusetzen).

Anmerkung 1. Die Bestimmung der Filterasche geschieht nach der oben angedeuteten Methode. Man nimmt 10 Filter, bricht sie zusammen, wickelt sie in die Platinspirale und verbrennt sie unter den oben angegebenen Vorsichtsmassregeln. Die Asche sammelt man in einem geglühten und dann gewogenen Tiegel und wägt von Neuem. Das Gewicht der Asche durch 10 getheilt, ergibt das Gewicht der Asche eines jeden Filters (gewöhnlich ca. 1 Milligramm), welches von dem nach dem Glühen des Niederschlages erhaltenen Gewicht abgezogen wird. Es muss noch bemerkt werden, dass von jeder Filtergrösse Aschenbestimmungen gemacht werden müssen.

Anmerkung 2. Die Platintiegel. Bei der Arbeit mit Platintiegeln müssen mehrere geringfügige, schliesslich aber doch nützliche, Vorsichtsmassregeln beobachtet werden. Der zu benutzende Tiegel muss sowohl innen als aussen vollkommen rein und blank sein. Nach jedesmaligem Gebrauche muss derselbe gereinigt, getrocknet und auspolirt werden. Die Tiegel reinigt man durch Auskochen mit Wasser und verdünnter Salzsäure; wenn dieses nicht greift, schmilzt man am besten in dem Tiegel saures schwefelsaures Kalium und spült die Wandungen mit dem schmelzenden Salze ab. Man polirt die Tiegel, indem man sie vorsichtig mit dem Finger, auf dem man etwas Talk mit Wasser befeuchtet genommen hat, auswischt. Der Tiegel wird dann mit Wasser ausgewaschen und geglüht. Beim Glühen stellt man den Tiegel auf ein Dreieck, entweder ganz aus Platindraht oder was weniger kostspielig ist, auf ein eisernes Dreieck, welches mit Platinblech umwickelt ist. In letzterer Zeit wendet man auch mit ebenso grossem Vortheile eiserne Dreiecke, die mit Thonröhren umkleidet sind an. Bei der Benutzung des Gasbrenners zum Glühen muss man sehr vorsichtig sein und nur mit dem oberen, nicht leuchtenden Theil der Flamme glühen. Beim Erhitzen mit einer russenden Flamme, oder was noch schlechter ist, mit dem inneren dunkeln Kegel (bei dem man ausserdem keine grosse Hitze erzeugen kann) wird sprödes Kohlenstoffplatin gebildet, wodurch der Tiegel vollkommen verdorben werden kann. — Weiter oben (s. beim Schmelzen) wurde bereits angegeben, welche Substanzen nicht in Platintiegeln geglüht werden können.

b) *Die Bestimmung auf einem gewogenen Filter* wird vorgenommen, wenn die Bestimmung durch Glühen nicht möglich oder zu umständlich ist. Die Möglichkeit eines Fehlers ist bei dieser Methode grösser als bei der Vorhergehenden. Das Filter, durch welches filtrirt und auf dem der Niederschlag gewogen werden soll, muss vorher getrocknet und gewogen worden sein. Das Trocknen des Filters geschieht bei derselben Temperatur, bei der auch der Niederschlag getrocknet werden soll (gewöhnlich 100—110°); dieses ist deshalb nothwendig, weil das Papier bei verschiedenen Temperaturen verschieden im Gewicht verliert. Beim Wägen wird das Filter zwischen zwei Uhrgläser, die mit einer Klammer zusammen-

gehalten werden, oder in eine leichte Glasröhre, welche durch Ueberschieben einer anderen etwas weiteren geschlossen wird, gebracht. Beide Röhren sind an einem Ende geschlossen (Probirgläser mit verschiedenem Durchmesser). Da das Papier sehr hygroskopisch ist, darf es vor dem Wägen nur unter dem Exsiccator abgekühlt werden. Man wägt gewöhnlich den ganzen Apparat und bestimmt das Gewicht des Filters gar nicht extra. Die Trocknung des Filters kann nur dann als beendigt angesehen werden, wenn bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen das Gewicht des Apparates dasselbe geblieben ist. Durch dieses so vorbereitete Filter filtrirt man, und wäscht und trocknet auf demselben den Niederschlag unter den weiter oben angegebenen Vorsichtsmassregeln. Nachdem man den Niederschlag zuerst auf dem Trichter getrocknet hat, nimmt man das Filter heraus, wickelt in dasselbe den Niederschlag ein und bringt es zwischen dieselben Uhrgläser mit der Klammer, oder in dieselben Glasröhren und trocknet es bis zu constantem Gewicht, wie oben angegeben bei der gleichen Temperatur, bei welcher das Filter getrocknet wurde. Das Mehrgewicht ergibt alsdann das Gewicht des Niederschlages. Wir fügen noch hinzu, dass man behufs grösserer Genauigkeit, wenn saure Lösungen zu filtriren sind, das Filter vor dem Wägen mit verdünnter Salzsäure behandelt, mit Wasser wäscht und dann erst trocknet und wägt.

§ 141. **Ausrechnung der Analysen.** Mit der Bestimmung des Gewichtes eines Niederschlages ist die quantitative Bestimmung zu Ende — es folgt alsdann die Berechnung der Menge des bestimmten Elementes, da in der Mehrzahl der Fälle die Elemente als Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung gewogen werden. Wenn man das Molekulargewicht der Verbindung und das Atomgewicht des zu bestimmenden Flementes kennt, so sind diese zwei Daten zur Berechnung hinreichend. Gesetzten Falles, es wäre die Analyse irgend eines Baryumsalzes zu machen; um die Menge des Baryums zu erfahren, fällt man dasselbe als schwefelsaures Baryum aus. Die Quantität des Baryums, die bei der Bestimmung als schwefelsaures Baryum erhalten wird, enthält augenscheinlich die Menge des Baryums, die früher in dem Baryumsalze, welches analysirt wurde, enthalten war; wenn wir nun berechnen wie viel Baryum in der bei der Analyse erhaltenen Menge a von schwefelsaurem Baryum enthalten ist, erfahren wir auch die Menge des Baryums in dem untersuchten Salze. Das Molekulargewicht von schwefelsaurem Baryum ist = 233, das Atomgewicht des Baryums ist = 137, folglich enthalten a Theile schwefelsaures Baryum

$$233 : 137 = a : x; \qquad x = a \times \frac{137}{233}.$$

Wir erhalten die Gewichtsmenge x des Baryums ausgedrückt in Grammen und deren Bruchtheilen. Man berechnet die erhaltene Menge nun auf 100 Theile, d. h. man berechnet die Procente. Durch die Procente werden auch die Fehler der Methoden bestimmt, und deshalb wird auch bei der Analyse einer bekannten Substanz, wenn die erhaltene Menge in Procenten ausgedrückt wird, gleichzeitig die Grösse des bei der Analyse gemachten Fehlers sichtbar. Die erhaltene Zahl x wird auf Procente berechnet. Angenommen, wir hätten zur Analyse die Menge b des Baryumsalzes genommen; durch Multiplication mit $\frac{100}{b}$ wird x in Procenten ausgedrückt (wenn wir bei demselben Beispiel stehen bleiben) sein:

$$x = a \times \frac{137}{233} \times \frac{100}{b.}$$

Man berechnet bis zur zweiten Decimalstelle, z. B. 20,25; weitere Ziffern haben keinen Werth — in der Mehrzahl der Fälle kann man sogar nicht für die zweite Decimalstelle garantiren (s. weiter unten).

Aus dem oben Angegebenen geht für uns hervor: die Menge eines Elementes (x) wird gefunden, indem man die bei der Wägung gefundene Menge mit Bruchzahlen multiplicirt, deren Zähler das Atomgewicht des zu bestimmenden Elementes und deren Nenner das Molekulargewicht der Verbindung, als welche das zu bestimmende Element ausgefällt wurde, ist (in Decimalbrüchen ausgedrückt wird sie der Multiplicator mit dem das erhaltene Gewicht der Verbindung behufs Erhaltung des Gewichtes des zu bestimmenden Elementes multiplicirt wird). In der Tabelle sind die Brüche und Multiplicatoren der gewöhnlichsten Verbindungen angegeben (wir erwähnen, dass, wenn man sich der Multiplicatoren bedient, es bequemer ist, die Logarithmen zu benutzen) und ebenso die Atomgewichte der Elemente und die Molekulargewichte ihrer Verbindungen, die bei der Analyse vorkommen (s. die Tabelle S. 370. 371). In Bezug auf die Tabelle nehmen wir an, dass die bei der Analyse erhaltenen Daten auf die Elemente berechnet werden: der Sauerstoff in den Sauerstoffverbindungen wird als Element nicht direct bestimmt, sondern aus der Differenz erhalten, indem man die Summe der übrigen erhaltenen Bestandtheile von 100 abzieht (wir nehmen an, dass die Mengen auf Procente berechnet werden). Früher geschah und auch noch jetzt oft geschieht die Berechnung bei der Bestimmung der Metalle auf ihre Oxyde — bei der Bestimmung der Metalloïde auf Säuren oder eigentlich auf Säureanhydride. Bei derartiger Methode der Berechnung sind die in der Tabelle angegebenen Multiplicatoren nicht brauchbar, aber die Rechnung ist

deshalb nicht schwieriger. Hierbei wird nur in die Proportion statt dem Atomgewicht des Elementes das Molekulargewicht des Metalloxydes oder des Säureanhydrides eingesetzt, z. B. aus der auf der vorhergehenden Seite aufgeführten Analyse des schwefelsauren Baryums berechnet man die Menge des Baryumoxydes (Molekulargewicht = 153) und die Menge des Schwefelsäureanhydrides (Molekulargewicht = 80)

$$233 : 153 = a : x, \text{ die Menge des Baryumoxydes } x = a \cdot \frac{153}{233}$$

$$233 : 80 = a : x, \text{ die Menge des Schwefelsäureanhydrides } x = a \cdot \frac{80}{233}$$

Auf diese Weise ist es in den angeführten Brüchen der vorgeschlagenen Methode entsprechend, bei der Berechnung der Daten der Analyse die Zähler der Brüche zu verändern.

Bei der Ausrechnung der Daten von Analysen in sehr complicirten Verbindungen (Bodenanalysen, Mineralwässern u. a.) ist man übereingekommen, die Metalle auf Oxyde, die Säuren auf Anhydride zu berechnen; in der schliesslichen Form werden die Werthe der Analyse, nachdem man auf die Säuren die äquivalenten Mengen der Basen (s. weiter unten) berechnet hat, als Salze ausgedrückt (indem man die Säuren unter die Basen mehr oder weniger willkürlich vertheilt). Wenn man z. B. Kalium, Chlor, Schwefelsäure in einer gegebenen Analyse findet, drückt man dieselben als Chlorkalium und schwefelsaures Kalium aus.

Eine Controle der Daten der Analyse durch Berechnung, die mehr oder weniger genau ist, ist in der Mehrzahl der Fälle möglich. Sie ist vollkommen genau bei der Analyse chemischer Verbindungen (mit Ausschluss einiger Verbindungen von nahezu gleicher procentischer Zusammensetzung von hohem Molekulargewicht). Wir kehren wieder zu dem Beispiele mit dem wir uns bisher beschäftigten zurück; gesetzt wir hätten bei der Analyse des Baryumsalzes Chlorbaryum analysirt und die erhaltene Menge auf Procente berechnet. Die Zusammensetzung des Chlorbaryums gestattet die Controle der erhaltenen Zahlen. Chlorbaryum hat das Molekulargewicht 208; in diesen 208 Theilen finden sich 137 Gewichtstheile Baryum; wenn wir auf 100 berechnen (d. h. auf Procente) haben wir:

$$208 : 137 = 100 : x; \quad x = \frac{208 \cdot 100}{137.}$$

Das erhaltene x (Procente Baryum) muss mit dem bei der Analyse erhaltenen x, d. h. mit den gefundenen Proc. Baryum gleich sein.

Fehler des Versuches. Eine vollkommene Uebereinstimmung der beiden x kommt in der Praxis nie vor, weil jede Methode der quantitativen Analyse einen Fehler hat (der Ursprung derselben wurde bereits S. 6 angegeben). Fehler kommen z. B., ohne die durch Nichteinhaltung der Bedingungen bei dem Versuche entstehenden zu berücksichtigen,

Elemente.	Atom-gewichte der Elemente.	Verbindungen, als welche sie bestimmt werden.	Molecular-gewichte der Verbindungen.	Bruch und Multiplicator.
Aluminium	27	Al_2O_3	102	$\frac{54}{102} = 0.5294$
Antimon	120	Sb_2S_3	336	$\frac{10}{14} = 0,7142$
Arsen	75	As_2S_3	246	$\frac{75}{123} = 0,60975$
		$Mg(NH_4)AsO_4 . \frac{1}{2}H_2O$	190	$\frac{15}{38} = 0,3947$
Baryum	137	$BaSO_4$	233	$\frac{137}{233} = 0,5879$
Blei	207	$PbSO_4$	303	$\frac{69}{101} = 0,6831$
Bor	11			
Brom	80	$AgBr$	188	$\frac{20}{47} = 0,4255$
Cadmium	112	CdO	128	$\frac{7}{8} = 0,8750$
Calcium	40	CaO	56	$\frac{5}{7} = 0,7143$
		$CaCO_3$	100	$\frac{2}{5} = 0,4000$
Chlor	35,5	$AgCl$	143,5	$\frac{7,1}{28,7} = 0,2474$
Chrom	52	Cr_2O_3	152	$\frac{104}{152} = 0,6842$
Eisen	56	Fe_2O_3	160	$\frac{7}{10} = 0,7000$
Fluor	19	$CaFl_2$	78	$\frac{19}{39} = 0,4872$
Gold	197			
Jod	127	AgJ	235	$\frac{127}{285} = 0,5404$
Kalium	39,1	K_2SO_4	174,2	$\frac{39,1}{87,1} = 0,4489$
		K_2PtCl_6	485,6	$\frac{39,1}{247,8} = 0,1577$
Kobalt	59	Co_3O_4	241	$\frac{177}{241} = 0,7344$
Kohlenstoff	12	CO_2	44	$\frac{3}{11} = 0,2727$
Kupfer	63,4	CuO	79,4	$\frac{31,7}{39,7} = 0,7985$

Elemente.	Atom-gewichte der Elemente.	Verbindungen, als welche sie bestimmt werden.	Molecular-gewichte der Verbindungen.	Bruch und Multiplicator.
Magnesium	24	$Mg_2P_2O_7$	222	$\frac{24}{111} = 0{,}2162$
Mangan	55	Mn_3O_4	229	$\frac{165}{229} = 0{,}7205$
Natrium	23	Na_2SO_4	142	$\frac{23}{71} = 0{,}3239$
Nickel	59	NiO	75	$\frac{59}{75} = 0{,}7867$
Phosphor	31	$Mg_2P_2O_7$	222	$\frac{31}{111} = 0{,}2793$
Platin	194,4			
Quecksilber	200	HgS	232	$\frac{25}{29} = 0{,}8621$
		Hg_2Cl_2	471	$\frac{400}{471} = 0{,}8493$
Sauerstoff	16			
Schwefel	32	$BaSO_4$	233	$\frac{32}{233} = 0{,}1373$
Silber	108	$AgCl$	143,5	$\frac{108}{143{,}5} = 0{,}7526$
		$AgCy$	134	$\frac{54}{67} = 0{,}8060$
Silicium	28	SiO_2	60	$\frac{7}{15} = 0{,}4667$
Stickstoff	14	$(NH_4)_2PtCl_6$	443,4	$\frac{14}{221{,}7} = 0{,}06314$
		Pt (aus dem Vorhergehenden)	194,4	$\frac{14}{972} = 0{,}1440$
Ammoniak	17	$(NH_4)_2PtCl_6$	443,4	$\frac{17}{221{,}7} = 0{,}0766$
		Pt (aus dem Vorhergehenden)	194,4	$\frac{17}{972} = 0{,}1748$
Cyan	26	$AgCy$	134	$\frac{13}{67} = 0{,}1940$
Strontium	87.5	$SrSO_4$	183,5	$\frac{17{,}5}{36{,}7} = 0{,}4768$
Wasserstoff	1	H_2O	18	$\frac{1}{9} = 0{,}1111$
Wismuth	208	Bi_2O_3	464	$\frac{26}{29} = 0{,}8966$
Zink	65	ZnO	81	$\frac{65}{81} = 0{,}8026$
Zinn	118	SnO_2	152	$\frac{59}{75} = 0{,}7867$

von der Filtration, vom Auswaschen u. s. w. her. Nichtsdestoweniger sind die bei der Analyse erhaltenen Zahlen unzweifelhaft, weil bei guten Methoden diese Fehler bestimmte sind. Sie werden in der Mehrzahl der Fälle auf die Weise bestimmt, dass man, angenommen die grösstmögliche Genauigkeit der Arbeit, von einem bestimmten Gewicht einer Verbindung, z. B. in unserem Falle von Chlorbaryum, von grösstmöglicher Reinheit ausgeht, mit Schwefelsäure fällt und aus dem Gewicht des schwefelsaurem Baryums die Procente Baryum berechnet. — Gesetzt, dass auf diesem Wege an Stelle von 1000 Theilen Baryum, 999 Theile erhalten wurden, so ist der Fehler 0,1 Procent. Bei der Berechnung auf Procente hat in der Mehrzahl der Fälle die dritte, oft sogar die zweite Decimalstelle keinen Werth. Wir sprechen von gewöhnlichen Arbeiten. Wenn man die grösstmöglichen Vorsichtsmassregeln ergreift, so werden die Fehler bei der Arbeit (wenn man sich so ausdrücken darf) geringer. Bei den Versuchen von Stas, zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente geht die Garantie für die Richtigkeit sogar bis auf die dritte Decimalstelle.[1]) Die Garantie wird durch Ergebnisse übereinstimmender Resultate aus Versuchen, die nach möglichst verschiedenen Methoden ausgeführt worden sind, erreicht.

Bei Substanzen, die keine bestimmten chemischen Verbindungen sind, ist die Controle selten genau. Bei Legirungen und Substanzen, von denen alle Bestandtheile bestimmt werden) kann die Controle nur darin bestehen, dass die Summe aller bestimmten Bestandtheile 100 geben muss. Wenn letzteres auch der Fall ist, so bleibt dennoch die Möglichkeit von Fehlern bei den einzelnen Bestimmungen, welche unentdeckt bleiben, nicht ausgeschlossen. Bei complicirten Gemischen (von Salzen oder z. B. bei Silicaten) ist eine Controle, nachdem man die Metalle auf Basen, die Säuren auf Anhydride berechnet hat, durch Berechnung dadurch möglich, dass die Summe der äquivalenten Säuremengen mit der äquivalenten Mengen der Basen übereinstimmen muss. Wir erläutern dies durch ein Beispiel: gesetzt, es würde irgend ein isomorphes Gemisch von Kupfer- und Eisenvitriol analysirt und in Procenten ausgedrückt erhalten:

$$CuO = 25{,}56,\quad FeO = 23{,}12,\quad SO_3 = 51{,}38.$$

Wir führen die procentischen Mengen in äquivalente über (indem wir mit dem Molekulargewicht dieser Verbindungen dividiren)

$$CuO = \frac{25{,}56}{79{,}4} = 0{,}322 \qquad SO_3 = \frac{51{,}38}{80} = 0{,}642$$

$$FeO = \frac{23{,}12}{72} = 0{,}320$$

$$\overline{0{,}642}$$

[1]) Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte, und ihre gegenseitigen Verhältnisse; übersetzt von Aronstein, Leipzig, 1867. Ein Buch, welches wir wiederholt empfehlen, um sich mit der grösstmöglichen Genauigkeit der Arbeit bei einigen analytischen Methoden bekannt zu machen.

Die Uebereinstimmung der Aequivalent-Zahlen der Basen und der Schwefelsäure überzeugt uns von der Richtigkeit der Analyse.

Auch dieser Methode der Controle treten in vielen Fällen Hindernisse entgegen. In den Silicaten findet sich z. B. oft eine grössere Menge von Kieselsäure, als den gefundenen Metallen entsprechend ist. Die Kieselsäure gibt Polykieselsäuren: die Mineralogen drücken dies aus, indem sie das Verhältniss des Sauerstoffes der Basen zu dem Sauerstoff der Säuren berechnen. Endlich ist es auch bei einigen Oxyden (z. B. der Thonerde, auch bei der Borsäure u. a.) nicht bekannt, welche Rolle dieselben in den Verbindungen spielen — die einer Säure oder einer Base.

Die Bestimmung der Formel aus den Daten der Analyse besteht in der Berechnung der äquivalenten Mengen aus den procentischen Mengen wie bei der oben vorgeführten Berechnung. Wir wollen als Beispiel die Berechnung der Formel der isomorphen Gemische annehmen. Um eine neue Berechnung zu umgehen (die Berechnung geschah auf Oxyde und Säuren, die Methode ist augenscheinlich die gleiche als wenn die Berechnung auf die Elemente geschah) nehmen wir die bereits aufgeführten Mengen

$$CuO = 0{,}322 = 1$$
$$FeO = 0{,}320 = 1$$
$$SO_3 = 0{,}642 = 2$$

Die äquivalenten Mengen verhalten sich also wie 1 : 1 : 2. Die Verbindung enthält 1 CuO 1 FeO und 2 SO_3 d. h. sie war die Doppelverbindung $FeSO_4 + CuSO_4$.

Anmerkung. In der Tabelle, und auch im Allgemeinen, beutzten wir die gewöhnlichen Atomgewichte der Elemente. Als Resultat der Versuche von Stas geht jedoch hervor, dass bei einigen Elementen geringe Abweichungen in den Atomgewichten stattfinden, die aber in der Mehrzahl der Fälle bei der Berechnung auf Procente keinen Einfluss ausüben, aber in einigen Fällen bei wichtigen Untersuchungen doch zu berücksichtigen sind. Wenn man den Wasserstoff als Einheit annimmt, ergeben sich nach den Versuchen von Stas folgende Atomgewichte (die erste Decimale ist vollkommen richtig, die zweite sehr wahrscheinlich).

Wasserstoff = 1.

Sauerstoff =	15,960	Lithium =	7,004
Stickstoff =	14,009	Natrium =	22,980
Chlor =	35,368	Kalium =	39,040
Brom. =	79,750	Silber =	107,660
Jod =	126,533		

Beispiele.

§ 142. Die Beschäftigung mit der quantitativen Analyse im Laboratorium hat, wie bereits in § 5 angegeben wurde, den Zweck, die chemische Bildung des Studirenden durch Angewöhnung genauer Arbeit zu vervollständigen. Die Dauer der Beschäftigung mit der quantitativen Analyse, die Zeit die auf dieselbe verwendet wird, hängt ganz von den Fortschritten des Studirenden ab. Bei der Unmöglichkeit und nicht erforderlichen Nothwendigkeit alle quantitativen Operationen durchzumachen, ist das Ziel der quantitativen Arbeiten, den Studirenden, wenn er die Beschreibung der Methode der Analyse hat, zu befähigen, dieselbe zu vollführen und die hauptsächlichsten Methoden kennen zu lernen, ihn zu lehren wie die einzelnen Reactionen zu den quantitativen Trennungen zu combiniren sind, und wenn möglich, wenn der Studirende mit diesen Methoden bekannt geworden, ihn geschickt zu machen sich kritisch auf sie zu beziehen, damit er, wenn es vorkommt die Auswahl der besten oder der bequemsten Methoden richtig treffen kann. Wann das Studium der quantitativen Analyse zu beenden ist, hängt wieder vollständig von dem Studirenden ab; man kann es nur dann beenden, wenn der Studirende zu seinen eigenen Arbeiten vollständiges Zutrauen hat, wovon er, wenn nöthig, im Stande sein muss, auch den Beweis zu führen. Es ist unmöglich für alle zu bestimmen, wann dies erreicht ist: dem einen gelingt es in kürzerer, dem anderen in längerer Zeit; es ist indessen wünschenswerth, dass bei den Beschäftigungen ein Stufengang, wie bei den weiter unten aufgeführten Beispielen eingehalten wird. Die Bezugnahmen auf die Paragraphen sind in ihnen mit dem Zeichen § versehen, die auf die Nummern der Analysen mit Nr.

I. Wir beginnen das Studium mit den einfachen Bestimmungen und wählen für dieselben die Fälle, die am genauesten ausgeführt werden können. Wenn in ein und demselben Salze mehre Bestimmungen zu machen sind, nimmt man einzelne Portionen. Bei diesen Arbeiten muss man, um dem Studirenden die Möglichkeit der Controle seiner Arbeit zu bieten, zur Analyse reine Verbindungen nehmen; wenn z. B. ein Salz Wasser enthält, nimmt man dasselbe frisch umkrystallisirt (wenn nöthig krystallisirt man es behufs Reinigung mehrmals um) und muss überzeugt sein, dass es nicht Krystallisationswasser verlor und dass zur Analyse überhaupt eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung genommen wird. Bei solchen Verbindungen, bei denen dies schwierig zu erreichen ist, geht man von wasserfreien Verbindungen aus. Die Controle hat

darin zu bestehen, dass die bei der Analyse erhaltenen Zahlen, denen durch die Theorie verlangten entsprechen müssen.

1. **Chlorbaryum** $BaCl_2 + 2H_2O$. Wie viel Wasser, Baryum und Chlor ist in krystallisirtem Chlorbaryum? Das reine (wenn nöthig umkrystallisirte) Salz wird nach dem Pulverisiren gut zwischen Filtrirpapier getrocknet und behufs Bestimmung des Wassers sofort gewogen.

Bestimmung des Wassers. Nachdem man die Gläser mit der Klemme gewogen hat, bringt man auf eins derselben ungefähr 1,5 Gr. des Salzes. Nachdem man die mit der Klemme verschlossenen Gläser wieder gewogen hat, kennt man das Gewicht des zur Bestimmung genommenen Salzes. Das Trocknen geschieht im Luftbade bei 125° (s. § 137); die Gläser werden während des Trocknens auseinandergenommen, beim Wägen aber wieder eins auf das andere gedeckt und mit der Klemme geschlossen. Die Trocknung ist nicht eher als beendigt anzusehen als bis nicht Beständigkeit im Gewicht eingetreten ist (d. h. zwei auf einanderfolgende Wägungen im Intervall einer Stunde ausgeführt, müssen gleich sein). Der Verlust im Gewicht des Apparates ist = der Menge des Krystallisationswassers. Man berechnet das Wasser auf Procente; als Controle berechnet man wie viel Wasser nach der Theorie verlangt wird (s. § 141). Das erhaltene trockne Salz bringt man in eine Glasröhre (s. § 137) und wägt davon in zwei Gläser zwei Portionen ab: eine zur Bestimmung des Baryums (als schwefelsaures Baryum), die andere zur Bestimmung des Chlors (als Chlorsilber).

Bestimmung des Baryums, s. § 28. Abgewogen werden ungefähr 0,7 Gr. Man löst unter vorsichtigem Erwärmen in Wasser und fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu. Nachdem man fast bis zum Kochen erwärmt hat, fällt man mit verdünnter Schwefelsäure (Controlversuch bezüglich der vollständigen Ausfällung). Nachdem man einige Zeit erwärmt hat, lässt man den Niederschlag vollständig absetzen. Filtriren (s. § 139), Auswaschen mit heissem Wasser, anfangs durch Decantation, dann auf dem Filter (s. § 139). Man beendigt das Auswaschen (man muss die Schwefelsäure entfernen), wenn in einem Theile des Waschwassers, nach dem Hinzufügen von Chlorbaryum kein Niederschlag entsteht. Trocknen des Niederschlages (s. § 140). Das Glühen geschieht in einem vorher gewogenen Platintiegel, in dem man das Filter für sich an einem Platindraht verbrennt (s. § 140) und hierauf das Ganze zusammen (20 Minuten) glüht und dann wägt. Berechnung der erhaltenen Procente Baryum auf Chlorbaryum; Controle durch Berechnung der Procente Baryum in wasserfreiem Chlorbaryum nach der verlangten Theorie (§ 141).

Bestimmung des Chlors. Abgewogen werden ungefähr 0,5 Gr.

Lösen in Wasser, Ansäuren mit Salpetersäure wie im vorhergehenden Falle, Fällen mit salpetersaurem Silber, Erwärmen der Flüssigkeit (auf 70°) (Controlversuch bezüglich der Vollständigkeit der Fällung). Man lässt 22 Stunden stehen und verfährt dann weiter wie bei der Bestimmung des Silbers (s. § 84). Berechnung der Menge des Chlors — Controle durch Berechnung der nach der Formel $BaCl_2$, geforderten Menge Chlor (§ 141).

2. **Bestimmung des Eisens.** Wie viel reines Eisen ist in Eisendraht enthalten? Man wägt auf einem Uhrgläschen 0,15—0,2 Gr. (reinen, nicht verrosteten) Clavirsaitendraht ab und löst ihn in einem Glase oder einem Becherkolben (die mit einem Uhrglase bedeckt werden) in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration unter schwachem Erwärmen, indem man von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure behufs Oxydation zufügt (s. § 54). Nachdem man das Gläschen mit Wasser abgespült hat, erwärmt man das Gefäss vorsichtig bis fast zum Kochen und fällt mit Ammoniak das Eisenoxyd, wie in § 44a (man macht einen Controlversuch auf die Vollständigkeit der Fällung). Filtriren, Waschen anfangs durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser. Der Controlversuch zur Beendigung des Auswaschens (besonders das zurückbleibende Chlorammonium ist von Einfluss) besteht in der Fällung einer Portion des Waschwassers mit salpetersaurem Silber (eine Trübung — Niederschlag von Chlorsilber, darf nicht mehr entstehen). Trocknen des Niederschlages (s. § 140). Glühen in einem Platintiegel, indem man das Filter für sich an einem Platindrahte verbrennt (s. § 140); Alles zusammen wird gewogen. Wenn das Wägen beendet ist, macht man einen Controlversuch auf die Reinheit des erhaltenen Eisenoxydes: man löst es in Salzsäure. Wenn ein weisser unlöslicher Rückstand blieb, ist dies Kieselsäure; man filtrirt ihn ab, wäscht ihn und bestimmt sein Gewicht nach dem Glühen, das erhaltene Gewicht zieht man von dem Gewichte des Eisenoxydes ab. Um die gestellte Frage, wie viel Eisen in dem Drahte ist, zu beantworten, berechnet man die Menge des erhaltenen Oxydes auf Procente Eisen (s. § 141).

3. **Alaun** $K_2Al_2(SO_4)_2 + 24H_2O$. *Bestimmung des Aluminiums* (nach § 44a). Da die Bestimmung des Wassers etwas complicirt ist (sie ist in No. 4 und 5 angegeben) nimmt man den Alaun frisch umkrystallisirt, zerrieben und zwischen Filtrirpapier getrocknet. Abgewogen werden 1,5—2 Gr. Das Lösen geschieht in einem Glase in Wasser; die Lösung erwärmt man, fügt Chlorammonium hinzu und fällt mit Ammoniak in geringem Ueberschusse. Der Ueberschuss des Ammoniaks muss durch Erwärmen des Glases im Wasserbade entfernt werden (Probe mit Lackmuspapier in dem Dampfe). Nach der Fällung wird filtrirt und mit heissem Wasser

anfangs durch Decantation, schliesslich auf dem Filter gewaschen. Das Trocknen des Niederschlages muss so gut als möglich geschehen. Das Glühen (das Filter wird wie allemal für sich verbrannt) geschieht anfangs vorsichtig (bei geschlossenem Tiegel) dann aber sehr heftig (über dem Gebläse). Berechnung des erhaltenen Aluminiums auf Procente.

4. **Kupfervitriol,** $CuSO_4 + 5H_2O$. Bestimmung des Wassers wie in No. 1, anfangs bei 120—140° bis zu constantem Gewicht, schliesslich bei 250—260° (im eisernen Luftbade s. § 137, oder wie in No. 5). Abgewogen werden 2 Gr. Erwärmen wie in No. 1 bis zu constantem Gewicht.

Bestimmung des Kupfers als Oxyd nach § 84 c. Abgewogen wird 1 Gr. Für den Versuch ist es am besten das wasserhaltige, frisch umkrystallisirte Salz zu nehmen. Wir bemerken, dass, wenn die letzten Theilchen des Kupferoxydes beim Filtriren schwer von den Wandungen des Glases abgehen, man dieselben in einigen Tropfen Salpetersäure löst, und die Lösung (wenn nöthig eingedampft) in den Tiegel, in dem sich das Kupferoxyd befindet, fügt. Nachdem man den Tiegelinhalt auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft hat, glüht man.

Bestimmung der Schwefelsäure. Abgewogen wird 1 Gr. (des wasserhaltigen Salzes). Fällung mit Chlorbaryum in der erhitzten Lösung und Verfahren wie bei der Bestimmung des Baryums in No. 1. Controlversuch auf die Beendigung des Auswaschens: Prüfen einer Probe des Waschwassers mit Schwefelsäure.

5. **Phosphorsaures Natrium,** $Na_2HPO_4 + 12H_2O$. Die Bestimmung des Wassers geschieht in einem Platintiegel. Abgewogen wird 1 Gr. Erst erwärmt man bei 100°, dann bei 150°, schliesslich den Tiegel direct über der Lampe (welche man einige Centimeter von dem Tiegel entfernt stellt um das Glühen desselben zu vermeiden). Es werden $12H_2O$ ausgetrieben, beim Glühen geht noch mehr Wasser fort und pyrophosphorsaures Natrium $Na_4P_2O_7$ wird gebildet. Constantes Gewicht ist das Zeichen der Beendigung der Wasseraustreibung.

Bestimmung der Phosphorsäure. Abgewogen wird 1 Gr. des wasserhaltigen (frisch umkrystallisirten, zwischen Fliespapier getrockneten) Salzes. Nachdem man in Wasser gelöst und Chlorammonium zugefügt, fällt man mit dem Magnesiagemisch nach § 125. Für den Versuch nimmt man deshalb das frisch umkrystallisirte Salz, weil der Uebergang des geglühten (pyrophosphorsauren) Salzes in orthophosphorsaures Salz, sehr langsam geschieht.

Im Anschluss an diese erste Reihe von Analysen bemerken wir, dass die aufgeführten Bestimmungen in vielen Fällen so zu sagen dop-

pelte sind, z. B. geschieht die Bestimmung des Baryums fast unter denselben Bedingungen wie die Bestimmung der Schwefelsäure; die Bestimmung des Chlors wie die des Silbers u. s. w.

II. *Trennungen.* Bei den folgenden Analysen macht man bei einer Abwägung zwei oder mehr Bestimmungen. Anfangs geht man, um die Möglichkeit einer Controle zu haben, von bestimmten Salzen aus; man wägt eine bestimmte Menge des einen oder des anderen ab und macht die Bestimmung. Man kann auch von bestimmten Doppelsalzen ausgehen. Die Berechnung der theoretischen Zahlen ist, wenn man von einer bestimmten Menge beider Salze ausgeht, verständlich.

6. **Trennung des Eisens von Mangan.** Abgewogen werden 0,1—0,2 Gr. Eisendraht und ungefähr 0,3 Gr. reines Manganoxyduloxyd (die Darstellung desselben ist so, wie es bei der Bestimmung des Mangans erhalten wird, s. weiter unten). Die Lösung geschieht in einem Kolben oder Glase (mit einem Uhrglase bedeckt) in Salzsäure, indem man von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure zufügt (s. No. 2).

Trennung des Eisens. Die Lösung wird behufts Trennung des Eisens mit essigsaurem Natrium nach § 45c gefällt. *Bestimmung des Mangans.* Im Filtrate fällt man das Mangan mit kohlensaurem Natrium und wägt es als Oxyduloxyd, Mn_3O_4, indem man behufs grösserer Genauigkeit, die in § 51 angegebenen Bedingungen beobachtet.

7. **Analyse von Marmor** (oder besser von Isländer Spath). Abgewogen wird 1 Gr.

Bestimmung der Kohlensäure aus dem Verlust in dem in § 130 beschriebenen Apparate.

Bestimmung des Calciums. Abgewogen wird 0,5 Gr. Lösen in verdünnter Salzsäure in einem mit einem Uhrglase bedeckten Glase. Die Salzsäure wird nach und nach zugefüget, nach erfolgter Lösung erwärmt man, um die gelöste Kohlensäure auszutreiben und spült das Uhrgläschen ab. Wenn ein Rückstand bleibt, sammelt man denselben auf einen kleinen Filter, glüht und wägt ihn. Die Bestimmung des Calciums geschieht durch Fällen mit oxalsaurem Ammonium nach § 28. Wir bemerken, dass man beim Decantiren nur die Lösung durch das Filter giesst und nicht den Niederschlag mit aufrührt, und dass man beim Waschen auf dem Filter nicht eher heisses Wasser nimmt, als bis das vorher zugegossene vollständig durchgelaufen ist; wenn man diese Regeln nicht einhält, geht der Niederschlag durch das Filter. Die schliessliche Bestimmung geschieht als Aetzkalk nach § 28.

8. **Kohlensaures Kalium-Natrium,** $NaKCO_3$ (Bestimmung der Alkalien und ihre Trennung). Das Doppelsalz obiger Formel wird

beim Glühen des weinsauren Kalium-Natriums erhalten. Vor dem Abwägen wird dasselbe stark geglüht. Abgewogen wird 1 Gr. Lösen in Wasser in einem mit einem Uhrgläschen bedeckten Glase und Zufügen von verdünnter Salzsäure. Die erhaltene Lösung wird zur Trockne verdampft und in einer gewogenen Platinschale, wie in § 16 angegeben, schwach geglüht. Nachdem man die Chlormetalle gewogen hat, bestimmt man das Chlor wie in No. 1 (indirecte Bestimmung der Alkalien, Berechnung s. § 19). Wenn die Trennung auf directem Wege geschieht, löst man das Salz in Salzsäure und trennt das Kalium nach §§ 19 und 17 mit Platinchlorid; da man von der gefundenen Summe der Chlormetalle ausgeht, wird die Menge der Natriums aus der Differenz bestimmt.

III. Wir gehen zu der Analyse der natürlichen Verbindungen über. Vorher muss eine genaue qualitative Analyse gemacht werden; je nach dem erhaltenen Resultate muss der Gang der Analyse eingehalten werden; bezüglich der Wahl der Substanz s. § 137.

Legirungen. 9. **Münzensilber.** Abgewogen werden 0,7—1 Gr. Das Auflösen geschieht in einem Becherkolben in 8—10 Ccm. Salpetersäure vom sp. G. 1,2 (Gold löst sich, wenn es vorhanden ist nicht auf, und wird auf einem Filter gesammelt, geglüht und gewogen). Bestimmung des Silbers durch Fällen mit Salzsäure nach § 84. Im Filtrate (welches, wenn nöthig, vorher eingedampft wird) wird das Kupfer wie in No. 4 bestimmt.

10. **Messing** (enthält oft geringe Mengen von Zinn, Blei, bisweilen Eisen). Abgewogen werden 2 Gr. Lösen in Salpetersäure (die Manipulation s. § 138). Bei Gegenwart von Zinn muss man auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen; zum Rückstande fügt man Salpetersäure und Wasser. Nachdem man erwärmt und das Zinnoxyd abfiltrirt (und nach § 99 bestimmt hat), fügt man zu der Lösung etwas (20 Ccm.) verdünnte Schwefelsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Den trocknen Rückstand behandelt man mit Wasser, filtrirt das schwefelsaure Blei ab (und bestimmt dasselbe auf einem gewogenen Filter nach § 84). Im Filtrate trennt man Kupfer von Zink.

Bestimmung des Kupfers. Die Lösung darf keinen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure enthalten. Nachdem man schweflige Säure in wässriger Lösung zugefügt hat, fällt man mit Rhodankalium in geringem Ueberschuss. Wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat, filtrirt man, wäscht und trocknet das Rhodankupfer. Die schliessliche Bestimmung des Kupfers geschieht durch Glühen im Wasserstoffstrome mit Schwefel, nach der Methode von Rose s. § 84 c und § 51. Gewogen wird Kupfersulphür Cu_2S. Wir bemerken, dass man den Schwefel vorher auf seine Reinheit prüfen muss; es ist

nothwendig, dass ungefähr 5 Gr. Schwefel, wenn sie verbrannt werden, keinen Rückstand lassen. Eisen findet sich, wenn es zugegen ist, mit Zink zusammen im Niederschlage.

Bestimmung des Zinks. Das Filtrat vom Rhodankupfer wird nach dem Eindampfen mit kohlensaurem Natrium unter Beobachtung der im § 51 angegebenen Bestimmungen gefällt; das Zink wird als Oxyd bestimmt. Eisen findet sich, wenn es in dem Messing vorhanden war, zusammen mit Zink im Niederschlage.

11. **Stanniol,** Zinnfolie (Blei und Zinn). Die zerkleinerte Legirung wird mit Salpetersäure behandelt, zur Trockne verdampft und mit Wasser und Salpetersäure, wie bei der Bestimmung des Zinns, ausgezogen, s. § 100 (Controlversuch auf die Reinheit, durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium und Schwefel, wie in § 101). Das Filtrat wird in einer Schale mit verdünnter Schwefelsäure zur Trockne verdampft, das schwefelsaure Blei abfiltrirt und nach § 84 bestimmt. Wenn die Legirung noch Beimischungen enthielt, so finden sich dieselben im Filtrate von schwefelsaurem Blei (Probe mit Schwefelammonium).

12. **Bronze** (Zinn und Kupfer). Abgewogen wird 1 Gr. Die Legirung wird mit Salpetersäure behandelt; nach Beendigung der Oxydation wird bis fast zur Trockne verdampft, mit Salzsäure befeuchtet und nach einiger Zeit mit Wasser behandelt (s. Ueberführung der Metazinnsäure in Lösung, § 93). Aus der Lösung wird das Zinnoxyd mit verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natrium gefällt; das Verfahren und die Bestimmung des Zinns s. § 100. Das Kupfer wird in dem Filtrate nach No. 4 bestimmt.

IV. 13. **Knochenasche** (kohlensaures und phosphorsaures Calcium nebst geringen Mengen von phosphorsaurem Magnesium). Zur Analyse benutzt man gut ausgebrannte Knochen. Zu allen Versuchen nimmt man die Knochen bei 100° getrocknet.

Bestimmung der Kohlensäure aus dem Verlust wie in § 130. Abgewogen wird 1 Gr. (in einem Stück, nicht als Pulver). Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile wägt man 1 Gr. ab. Nachdem man in möglichst wenig verdünnter Salzsäure (in einem mit einem Uhrgläschen bedeckten Becherglase) gelöst hat, neutralisirt man mit kohlensaurem Natrium und fügt essigsaures Natrium und Essigsäure hinzu. Fällen des Kalkes mit oxalsaurem Ammoniak nach No. 7 (wir bemerken, dass hierbei eine doppelte Fällung nothwendig ist, s. § 32. II., die Methode der doppelten Fällung s. § 139). Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeengt und nach dem Abkühlen mit Ammoniak gefällt: Der Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium wird abfiltrirt und gewogen (s. No. 5). Dieser Niederschlag enthält sämmtliches Magnesium und einen Theil der

Phosphorsäure. Das Filtrat wird, wenn nöthig, eingedampft und behufs Bestimmung der übrigen Phosphorsäure mit dem Magnesiagemisch (nach No. 5) gefällt. Auf diese Weise erfährt man die Gesammtmenge der Phosphorsäure aus zwei Bestimmungen.

14. **Karnallit,** $KCl . MgCl_2 + 6H_2O$. Das Mineral enthält gewöhnlich noch Chlornatrium, Gyps und Eisenoxyd. Die Bestimmung des Wassers geschieht am besten bei Gegenwart von Bleioxyd. — Nachdem man einen Tiegel gewogen hat, bringt man in denselben 3—4 Gr. Bleioxyd, glüht und bestimmt die Menge des genommenen Bleioxydes genau. Nachdem man sodann die Substanz zugefügt, und von Neuem gewogen hat, erwärmt man den Tiegel bis zum vollständigen Verlust des Wassers auf 150°. Der Verlust = der Menge des Wassers. — Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile löst man eine neue Portion des Minerals in Wasser. Das ungelöst bleibende Eisenoxyd filtrirt man ab und wägt es. Wenn sich Kalk darin befindet, trennt man denselben nach No. 13. Das Filtrat dampft man in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne. Nachdem man den Rückstand getrocknet hat, entfernt man in derselben Schale die Ammoniumsalze durch Glühen. Besser ist es indessen, den trocknen Rückstand, nachdem man ihn mit einem Platinspatel in eine andere Schale gebracht hat, unter den Exsiccator zu stellen; die ursprüngliche Schale wäscht man mit Wasser aus, bringt die Lösung und die Waschwässer in ein tarirtes Platinschälchen und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Nachdem man geglüht hat, bringt man in dasselbe auch den Theil des trocknen Rückstandes, den man vorher bei Seite gesetzt hatte und entfernt die Ammoniumsalze durch Glühen. Schliesslich bringt man auch noch die Waschwässer der zweiten Schale da hinein, verdampft zur Trockne und glüht.

Trennung des Magnesiums von den Alkalien. Nachdem man den Rückstand in Wasser und Salzsäure gelöst und in einen Porzellantiegel gebracht hat, trennt man das Magnesium mit Quecksilberoxyd und bestimmt es nach § 32 als Oxyd. Die Alkalien können als Chlormetalle durch Eindampfen des Filtrates und vorsichtiges Glühen des Rückstandes bestimmt werden, s. § 17. Nach Beendigung des Bestimmung löst man dieselben in möglichst wenig Wasser, filtrirt ab und bestimmt die zurückgebliebenen Spuren von Magnesia.

V. **Silicate.** Man muss besondere Sorgfalt auf das Zerkleinern des Minerales verwenden (man verfährt, wie in § 137 angegeben). Wir können hier nicht die specielle Analyse des einen oder des anderen Minerales anführen. Die Mehrzahl der Silicate enthält neben Kieselsäure noch folgende Metalle: Eisen (Oxydul und Oxyd), Aluminium, Mangan (fast immer nur wenig), Magnesium, Calcium

und Alkalimetalle. Die Menge dieser Metallle variirt stark, die qualitative Analyse muss die Menge der vorhandenen Metalle angeben (s. § 129), um besser die Methode für die Analyse auswählen zu können. Vor der Arbeit wird das Mineral geglüht (der Verlust beim Glühen wird quantitativ bestimmt).

15. **Silicate, welche durch Säuren zersetzt werden.** Abgewogen werden 2 Gr. (wenn ein grosser Theil der oben angeführten Metalle bestimmt werden soll). Die Bestimmung der Kieselsäure ist im Speciellen in § 128 angegeben; wir erinnern an die Nothwendigkeit der Controle auf die Reinheit derselben in Folge der Gegenwart von Thonerde (Ausziehen mit Salzsäure, s. § 128). Das erhaltene Filtrat dient zur Bestimmung der Metalle.

Bestimmung des Aluminiums und Eisens. a. *Bei Gegenwart von Mangan.* 1. Nachdem man den grössten Theil der freien Salzsäure durch Eindampfen entfernt hat, neutralisirt man mit kohlensaurem Natrium und fällt mit essigsaurem Natrium beim Kochen, wie in No. 7 (wenn die Alkalien bestimmt werden sollen, ersetzt man die Natriumsalze durch Ammoniumsalze). Im Niederschlage bestimmt man die Menge der Thonerde und des Eisenoxydes nach § 45, c. Der Niederschlag wird bei der Controle seiner Reinheit in Säure gelöst (wenn Eisen und Aluminium nicht getrennt werden sollen, geschieht der Controlversuch mit rauchender Salzsäure, s. weiter unten). Dieser Versuch kann mit der Trennung des Eisens und der Thonerde combinirt werden. Am einfachsten werden die Oxyde mit saurem schwefelsaurem Kalium geschmolzen und die Schmelze in Wasser gelöst; oder Lösen in einem mit einem Uhrgläschen bedeckten Becherglase in Schwefelsäure (8 Thl. SH_2O_4 und 3 Thl. Wasser) bei geringem Erwärmen und Zerdrücken der Stückchen mit einem Glasstabe. Wenn Kieselsäure zurückbleibt, filtrirt man dieselbe ab und bestimmt sie. Nachdem man die erhaltene Lösung mit Zink im Kohlensäurestrome reducirt hat, titrirt man das Eisen mit Chamäleon. Die Thonerde findet man aus der Differenz. Die Einzelheiten dieser Methode s. V. Abtheilung. — 2. Die (wie vorher) neutralisirte Lösung wird mit kohlensaurem Baryum (bei Abwesenheit von Baryum in der zu analysirenden Substanz) gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst (nachdem man das Glas bedeckt hat — vorhandene Kieselsäure ist zu berücksichtigen) und nach der Entfernung des Baryums mit Schwefelsäure, fällt man die Thonerde und das Eisenoxyd mit Ammoniak unter Erwärmen und bestimmt sie nach No. 2 und 3. Ihre Trennung geschieht wie weiter oben angegeben.

b. *Bei Abwesenheit von Mangan.* Nachdem man die Lösung in einer Schale bis zum Beginn des Siedens erhitzt hat, fügt man

Chlorammonium und Ammoniak hinzu (letzteres muss frisch bereitet sein, es darf keine Kohlensäure enthalten; Probe auf letztere mit Kalkwasser) und kocht, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Der Controlversuch auf Kieselsäure kann nur beim Kochen in einer Platinschale vollkommen genau sein. Die weitere Behandlung geschieht wie im vorigen Falle. Einfach ist es, mit Ammoniak zu fällen, abzufiltriren, wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat (nur die Lösung), den Niederschlag wieder in Salzsäure zu lösen, mit Wasser zu verdünnen und von Neuem Aluminiumoxyd und Eisenoxyd mit Ammoniak zu fällen. Nach der Bestimmung werden die Thonerde und das Eisenoxyd in rauchender Salzsäure gelöst; etwa vorhandene Kieselsäure bleibt hierbei ungelöst, wird abfiltrirt und bestimmt.

Trennung des Mangans. Die Lösung, die, wenn nöthig, eingedampft wird, wird mit Bromwasser behandelt und mit Ammoniak gefällt (man muss sich von der Vollständigkeit der Fällung überzeugen); der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und das Mangan nach § 51 bestimmt (die Methode ist nicht ganz genau: wir bemerken übrigens, dass fast immer bei Bestimmungen das Mangan Kalk, Magnesia und die Alkalien begleitet). Wenn wenig Mangan zugegen ist, so wird sein Oxyd nach dem Behandeln mit Bromwasser zusammen mit Thonerde und Eisenoxyd gefällt. Genauer ist die Trennung mit Schwefelammonium (die Bedingungen s. § 51, b).

Trennung des Calciums, Magnesiums und der Alkalien. Fällung des Calciums mit oxalsaurem Ammonium, wie in No. 13 (doppelte Fällung ist nothwendig). Magnesium und die Alkalien werden wie in No. 14 getrennt (wenn nur Magnesium vorhanden ist, fällt man direct mit phosphorsaurem Natrium-Ammonium wie in No. 5 und § 32).

16. **Durch Säuren unzersetzbare Silicate. Feldspath.** Das Zerkleinern muss auch hier so gut wie möglich geschehen. Glühen vor dem Versuche. Abgewogen wird 1—1,5 Gr,

Bestimmung der Kieselsäure. Schmelzen mit kohlensaurem Kalium-Natrium und Bestimmung der Kieselsäure wie in § 128 (Controlversuch auf die Reinheit der Kieselsäure, Ausziehen mit rauchender Salzsäure). Bestimmungen des Aluminiums und des Eisens durch Fällen mit Ammoniak wie im vorhergehenden Falle: Der Niederschlag muss in rauchender Salzsäure gelöst und die Kieselsäure bestimmt werden [1]). Bestimmung des Baryums (wenn es zugegen ist) mit Schwefelsäure nach No. 1; des Calciums, mit oxalsaurem Ammonium nach No. 8.

[1]) Wenn in einem Silicate Mangan zugegen ist, so färbt dasselbe beim Schmelzen mit kohlensaurem Kalium-Natrium die Schmelze bläulich; bei bedeutenderen Mengen ist sie grün-blau gefärbt.

Bestimmung der Alkalien. Abgewogen wird 1 Gr. Zersetzung des Minerals mit gasförmiger Fluorwasserstoffsäure, wie in § 128. Wenn man flüssige Fluorwasserstoffsäure hat, geht die Zersetzung bei Weitem besser. Besonders günstig ist es, zu 1 Gr. Mineral 40 Ccm. Wasser, 7 Ccm. concentrirte Salzsäure und ungefähr 4 Ccm. Flusssäure zuzufügen. Dieses Gemisch wird in einer Platinschale bis fast zum Sieden erhitzt: die Reaction erfolgt hierbei äusserst schnell (in einigen Minuten). Man fügt dann 4 Ccm. concentrirte Schwefelsäure hinzu und verdampft den Fluorwasserstoff (diese Operation muss sehr vorsichtig geschehen — wenn es angeht, nicht im Zimmer, sondern in der Luft: Fluorwasserstoff ist sehr schädlich). Nach dem Eindampfen löst man in Wasser, säuert etwas mit Salzsäure an, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum im geringen Ueberschuss und fügt, ohne vorher abzufiltriren, kohlensaures und oxalsaures Ammonium (zur Fällung des Eisens, Aluminiums, Baryums und Calciums) hinzu. Nachdem man den Niederschlag ausgewaschen hat, trennt man im Filtrate die Alkalien von Magnesium wie in No. 14; die Alkalien bestimmt und trennt man nach No. 8. Wie in § 19 angegeben, kann man nicht immer die indirecte Bestimmung der Alkalien anwenden.

VI. 17. **Kiese** (Eisen- und Kupferkies). Abgewogen wird ungefähr 1 Gr.

Bestimmung des Schwefels. Das pulverisirte Mineral wird in eine Schale gebracht, letztere mit einem umgedrehten Trichter bedeckt, mit Salpetersäure (sp. G. 1,37) übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt und von Zeit zu Zeit mit chlorsaurem Kalium versetzt. Wenn Kieselsäure zugegen ist, wird dieselbe nach der gewöhnlichen Methode getrennt [1]). Fällung mit Chlorbaryum; Controle auf die Reinheit des schwefelsauren Baryums, s. § 120, Im Filtrat werden die Metalle wie gewöhnlich getrennt (Kupfer von Eisen durch Fällen mit Schwefelwasserstoff nach § 86, b).

18. **Fahlerze** (Cu, Fe, Zn, Bi, Hg, Ag) Sb, S, As (s. §§ 66 und 120). Abgewogen werden 2 Gr. Das zerkleinerte Mineral wird in einer schwer schmelzbaren Kugelröhre (am besten mit zwei Kugeln) abgewogen. Das eine Ende der Röhre wird rechtwinklig umgebogen und mit Hilfe eines Pfropfens in den Hals einer Vorlage befestigt (in Gestalt einer U-Röhre aber ohne Kugeln, man kann auch eine Wulf'sche Flasche nehmen) und letztere fast voll Wasser (oder verdünnte Schwefelsäure und Weinsäure — bei Gegenwart von Antimon) gefüllt. Die Kugelröhre wird am anderen Ende mit einem

[1]) Unter den gleichen Bedingungen wird der fein gepulverte Kies auch vollständig von rauchender Salpetersäure oxydirt.

Chlorentwicklungsapparat und mit einem Trockenapparat verbunden. Die Reaction mit dem Chlor geht schon in der Kälte unter Wärmeentwicklung vor sich. Wenn sie zu Ende ist, erwärmt man die dem Chlorapparat zunächst befindliche Kugel mit der Lampe (der Chlorstrom muss gegen Ende der Operation schwach sein). Wenn die Röhre zwischen den Kugeln durchsichtig geworden ist, zerbricht man sie nach dem Abkühlen des Apparates an dieser Stelle. Ueber die Röhre, die mit der Vorlage verbunden ist, steckt man eine befeuchtete, kurze, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre und lässt 24 Stunden stehen, damit die übersublimirten Chlormetalle Feuchtigkeit aufnehmen können. Den Inhalt der Röhre befeuchtet man mit Salzsäure und vereinigt ihn mit der Flüssigkeit der Vorlage; wenn in der Vorlage sich Schwefel vorfindet, filtrirt man denselben ab und bestimmt ihn auf einem gewogenen Filter.

1. *Analyse des nichtflüchtigen Rückstandes.* Die denselben enthaltende Kugel bringt man in verdünnte Salzsäure, filtrirt und wägt das Chlorsilber (nach § 84). Aus dem Filtrate fällt man mit Schwefelwasserstoff Schwefelkupfer — die Bestimmung des Kupfers, s. § 84 c. In der Lösung ist Eisenoxyd, welches man als bernsteinsaures Salz trennt, Methode und Bestimmung, s. § 45 c. Zink wird im Filtrate durch Fällen mit kohlensaurem Natrium nach § 51 bestimmt.

2. *Analyse der Lösung in der Vorlage.* In die (auf 60° erwärmte) Lösung leitet man Schwefelwasserstoff; die damit gesättigte Lösung lässt man 12 Stunden stehen. Der Niederschlag (HgS, As_2S_3, Sb_2S_3) wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Hierauf wird derselbe so gut als möglich in einem Kolben gespült und daselbst mit Schwefelkalium behandelt (wenn nöthig zweimal bei schwachem Erwärmen, s. § 101). Das Schwefelquecksilber wird durch das vorige Filter filtrirt, erst mit Wasser und Schwefelammonium, dann mit reinem Wasser gewaschen und sein Gewicht (nach § 84 b) bestimmt. Die Lösung der Sulfosalze fällt man mit Salzsäure, indem man dieselbe nach und nach zufügt. Die ausgeschiedenen Schwefelmetalle trennt man entweder nach der Methode von Bunsen, oder fällt, nachdem man dieselben in siedender Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kalium gelöst hat, bei Gegenwart von Weinsäure arsensaures Ammonium-Magnesium (beide Methoden s. § 101). In beiden Fällen wird der Niederschlag von Schwefelantimon, wie in § 99 angegeben, behandelt. Die nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff abfiltrirte Lösung fällt man mit Schwefelammonium: im Niederschlage ist Schwefeleisen. Nachdem man gewaschen, wirft man das Filter sammt dem Niederschlage in ein Glas, löst in Salzsäure, oxydirt mit Chlor-

wasserstoffsäure und chlorsaurem Kalium, fällt und bestimmt das Eisen als Oxyd nach No. 2.

Die Bestimmung des Schwefels geschieht am besten in einer besonderen Portion des Minerals auf nassem Wege (wie in No. 17) oder durch Glühen des fein gepulverten Minerals mit 3 Thl. Salpeter und 3 Thl. Soda im Platintiegel. Den Boden des Tiegels bedeckt man mit einer Schicht von kohlensaurem Natrium und bringt das Gemisch darauf. Das Erhitzen muss anfangs sehr vorsichtig, gegen das Ende aber heftig geschehen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt. Ein Controlversuch bezüglich der Reinheit des schwefelsauren Baryums ist nothwendig (s. § 120).

VII. *Electrolytische Bestimmungen.* Dieselben sind in letzterer Zeit für mehrere Metalle vorgeschlagen worden. Behufs Kenntnissnahme dieser Methode führen wir einige Beispiele auf.

Zur Electrolyse wendet man entweder thermoelectrische Säulen oder Batterien mit constantem Strome an; von letzteren sind die Meidinger'schen oder Bunsen'schen Elemente besonders bequem. Als Leitungsdrähte nimmt man dünne Kupferdrähte, welche man an dem Zink- und Kupfercylinder der Batterie befestigt. Alle metallischen Theile der Batterie werden mit Mineralöl eingerieben. Je nach der Art der Analyse benutzt man Ströme von verschiedener Stärke (3 oder 4 Elemente), welche man (wenn nöthig) mit Hilfe des Voltameters, oder vermittelst der Quantität des aus einer Kupfervitriollösung von bestimmter Concentration in einer bestimmten Zeit ausgefällten Kupfers misst. Die electrolytische Fällung der Metalle geschieht verschiedenartig. Wenn man eine Platinschale benutzt, bildet dieselbe den einen Pol der Batterie, während den anderen ein Platinblech bildet, dem man bisweilen die Form eines Cylinders oder die eines Conus gibt, und welches wiederum mit dem Leitungsdrahte des negativen Poles der Batterie verbunden wird. Die Verbindung mit dem positiven Pole der Batterie geschieht vermittelst eines kupfernen Statifs auf dem die Platinschale steht. Wenn man dagegen ein Becherglas benutzt, dient als positiver Pol ein zu einer Spirale zusammengedrehter Platindraht, den man auf den Boden des Glases stellt: als negativer Pol dient wiederum ein Platincylinder oder Conus, der mittelst eines Platindrahtes mit der Batterie verbunden wird.

Die Electrolyse erfolgt in sauren, neutralen und alkalischen Lösungen. Die Metalle werden zum Theil im reinen Zustande am positiven Pole, zum Theil in Gestalt von Verbindungen, gewöhnlich als Superoxyde (wenn das Metall solche gibt) am negativen Pole abgeschieden.

19. **Messing.** Eine abgewogene Menge wird in einem Kolben in Salpetersäure gelöst, alsdann in eine Schale gebracht und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird im Wasser und verdünnter Schwefelsäure gelöst: wenn man ca 1 Gr. Messing abgewogen hat, bringt man die Lösung beispielsweise auf 50 Ccm. Diese Lösung wird in ein Becherglas von entsprechender Grösse gebracht. In dieselbe stellt man den positiven Pol der Batterie, der durch die Platinspirale gebildet wird. Den abgewogenen Platinconus stellt man so ein, dass dessen unterer Rand ungefähr 2—3 Mm. von der Spirale entfernt ist, und dass ein Theil desselben aus der Flüssigkeit herausragt. Hierauf schliesst man den Strom. Die beste Stromstärke für die Ausscheidung des Kupfers ist, wenn im Voltameter 2—2½ Ccm. Knallgas in der Minute entwickelt werden. Die Ausscheidung des Kupfers beginnt sofort nach Schluss des Stromes. Nach 2—3 Stunden ist die Ausscheidung desselben beendet, und kann man sich hiervon dadurch überzeugen, dass man den aus der Flüssigkeit herausragenden Theil des Conus in letztere hineinsenkt. Wenn nach 5—10 Minuten sich keine wahrnehmbaren Mengen von Kupfer auf der blanken Oberfläche des Platins abgeschieden haben, ist der Versuch beendet. Bevor man den Strom unterbricht, muss man aus dem Glase die saure Flüssigkeit entfernen, weil sonst geringe Mengen von Kupfer wieder gelöst werden können. Ersteres geschieht indem man dieselbe in eine Schale abhebert und hierauf in das Glas Wasser giesst. Die vollständige Entfernung der Säure gibt sich dadurch kund, dass am positiven Pole keine Gasblasen mehr entwickelt werden. Nun wird der Strom unterbrochen und der Platinconus mit dem Kupfer herausgenommen. Behufs Entfernung des Wassers spült man ihn mit absolutem Alkohol ab und trocknet ihn im Luftbade bei 100° bis zum constanten Gewicht. Die Gewichtszunahme desselben entspricht der Menge des in dem Messing enthaltenen Kupfers.[1])

Um das Zink zu bestimmen, wird die abgeheberte saure Lösung nebst dem Waschwasser wiederum bis auf ca 50 Ccm. eingedampft, hierauf bis zum Auftreten des Zinkoxydniederschlages Aetznatron zugefügt und letzterer in Cyankalium gelöst. Alsdann wird ganz wie vorher verfahren: die Electrolyse erfolgt im Becherglase, man bringt die Electroden in dasselbe hinein etc. etc. Da sich aber die Flüssigkeit während der Electrolyse stark erwärmt, stellt

[1]) Nach dem Wägen wird der Platinconus gereinigt, indem man das auf demselben sitzende Kupfer mit Salpetersäure weglöst, und mit Wasser nachwäscht. Wenn im Messing Blei enthalten war, findet sich dasselbe als Superoxyd auf dem positiven Pole, und kann auf diese Weise bestimmt werden.

man das Glas in einen Porzellanschale mit kaltem Wasser. Bei Anwendung von 4 Bunsen'schen Elementen werden in einer Stunde ungefähr 0,1 Gr. Zink abgeschieden. Wenn man glaubt, dass die Abscheidung des Zinks beendet ist, nimmt man den Conus ohne Weiteres heraus, spült ihn erst mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether ab, und trocknet ihn im Exsiccator über Schwefelsäure. Behufs Controle auf die Vollständigkeit der Abscheidung des Zinks bringt man den nach dem Wägen, vom Zink durch Ablösen mittelst Salzsäure gereinigten und mit Wasser abgewaschenen, sowie getrockneten und wieder gewogenen Platinconus von Neuem in die Flüssigkeit, schliesst den Strom u. s. w. Hierbei darf kein Zink mehr niedergeschlagen werden.

20. **Neusilber.** Die Legirung wird, wie beim Messing angegeben, gelöst, und das Kupfer wie im vorhergehenden Falle electrolytisch gefällt. Aus der hinterbliebenen entsprechend eingeengten sauren Flüssigkeit, wird das Zink vom Nickel als Schwefelzink (nach der Methode von Beilstein S. 133) getrennt. Das Filtrat wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes eingedampft und mit Ammoniak neutralisirt, 3—4 Gr. oxalsaures Ammonium hinzugefügt, und die warme Lösung der Electrolyse unterwerfen. Nach Beendigung derselben wird mit dem auf dem Platinconus ausgeschiedenen Nickel genau so wie oben angegeben, verfahren.

Fünfter Theil.

BEISPIELE ZUR QUANTITATIVEN MASSANALYSE.

In § 3 und § 3 b sind die Grundzüge der volumetrischen Analyse erklärt; in der I. und II. Abtheilung sind die hauptsächlichsten Methoden der volumetrischen Analyse angegeben. In dieser Abtheilung erübrigt es nur noch uns mit den praktischen Manipulationen dieser Analyse bekannt zu machen.

Apparate zum Messen der Flüssigkeiten und ihre Anwendung.

§ 143. Die bei der volumetrischen Analyse zum Abmessen der Flüssigkeiten gebrauchten Apparate bestehen aus Messkolben, Messcylindern, Pipetten und Büretten. Erstere unterscheiden sich von letzteren dadurch, dass Kolben und Cylinder ein bestimmtes Volumen von Flüssigkeit in sich fassen; die Pipetten und Büretten geben dagegen ein bestimmtes Volumen von Flüssigkeit beim Ausfliessen. Die Apparate werden mit Wasser bei einer Temperatur von 17,5^0 C graduirt.

Die Messkolben sind gewöhnliche Kolben mit langem engem Halse, welcher durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel geschlossen werden kann. Das Volumen der in dem Kolben enthaltenen Flüssigkeit wird durch einen Strich auf dem Halse bezeichnet. Man hat Kolben von 1 Liter (1000 Ccm.), $^1/_2$ Liter (500 Ccm.), von 250, 200, 100 Ccm. Das Messen von Flüssigkeiten mit Hilfe dieser Apparate geschieht, indem man den Kolben zunächst bis fast zu dem Striche mit der Flüssigkeit anfüllt, und (nachdem man, wenn dies nöthig ist, dieselbe bis auf die erforderliche Temperatur hat abkühlen lassen) hierauf vorsichtig, wenn nöthig tropfenweise, die noch fehlende Menge Flüssigkeit zufügt. Die Identität des Niveaus der Flüssigkeit in dem Kolben mit dem Striche auf dem Halse des

letzteren wird beobachtet, nachdem man den Kolben in die Höhe gehoben und so vor sich hingestellt hat, dass der Strich mit dem Auge in gleicher Höhe sich befindet (so dass der Strich eine gerade Linie bildet.) In der Mehrzahl der Fälle bei gewöhnlichen Analysen ist eine etwas andere Temperatur als bei welcher der Kolben graduirt wurde, beim Ausmessen ohne grossen Einfluss, weil sich dieses bei allen Versuchen wiederholt. Wir bemerken, dass das Ausmessen einige Zeit nach dem Eingiessen der Flüssigkeit geschehen muss, damit letztere Zeit hat von den Wandungen des Halses herabzufliessen.

Der Rauminhalt eines Literkolbens wird in der Weise bestimmt (oder controlirt), dass man den zu untersuchenden Kolben auf die eine Wagschale einer Wage (die 0,1 Grm. anzeigt) setzt und gleichzeitig ein 1000 Grm.-Gewicht auflegt. Auf die andere Schale bringt man einen ähnlichen Kolben und tarirt das Ganze durch Schrot. Alsdann nimmt man das Kilogewicht fort und lässt in den zu untersuchenden Kolben Wasser bis zum Gleichgewicht fliessen. Nachdem man das Wasser abgewogen hat, bestimmt man dessen Temperatur und wenn es die Normaltemperatur (17,5^0) hat (den Kolben mit dem Wasser erwärmt oder kühlt man ab, je nachdem das eine oder das andere nothwendig ist), beobachtet man das von ihm eingenommene Volumen und macht an dieser Stelle mit dem Diamant einen Strich um den ganzen Hals herum. Ganz so geschieht auch die Anfertigung der graduirten Kolben von geringerem Inhalt. Bei der Controle verfährt man auch so: auf die eine Schale stellt man den zu untersuchenden Kolben und 1000 Grm.; man tarirt denselben und nachdem man Wasser von 17,5^0 bis zur Marke zugegossen und die Anfangs aufgelegten 1000 Grm. entfernt hat, stellt man ihn wieder auf die Wage. Wenn Gleichgewicht vorhanden ist, so ist der Kolben richtig. Differenzen von 0,2 Grm. üben hierbei keinen Einfluss aus.

Benutzung der Kolben. Die Kolben von grösserem Inhalt (Liter- und $^1/_2$ Literkolben) werden zur Bereitung von titrirten Lösungen angewendet, indem man eine abgewogene Menge eines festen Körpers oder eine abgewogene Menge einer Flüssigkeit in 1, oder $^1/_2$ Liter Wasser löst. Diese Operation muss auf die Weise geschehen, dass man, nachdem man den zu lösenden Körper in den Kolben gebracht hat, etwas weniger Wasser als der Kolben fast, hinzufügt, den Kolben mit dem Glasstöpsel verschliesst und umschüttelt. Wenn Lösung erfolgt ist, fügt man erst die noch fehlenden 1 oder 2 Ccm. Wasser bis zum Strich hinzu und beobachtet das weiter oben Gesagte. Wenn sich während des Lösens die Temperatur erniedrigte oder erhöhte, so ist es klar, das die schliess-

liche Ausmessung erst geschehen kann, nachdem man die Flüssigkeit bis zur Normaltemperatur erwärmt oder abgekühlt hat. Die Kolben mit geringerem Inhalte werden in der Mehrzahl der Fälle bei der Bestimmung des Titres sowie bei der Analyse selbst angewendet: ihre Benutzung geschieht auf dieselbe Weise.

Die Messcylinder sind ebenfalls von verschiedenem Inhalte (1 Liter, 1/2 Liter und weniger). Sie unterscheiden sich von den Kolben dadurch, dass man in ein- und demselben Apparate einen Liter und alle seine Bruchtheile abmessen kann, da dieselben in Cubikcentimeter eingetheilt sind. Ihre Benutzung ist dieselbe wie bei den Messkolben. In der Mehrzahl der Fälle werden sie bei Verdünnungen von Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Volumen angewendet, z. B. wenn es sich darum handelt, 380 Ccm. auf 400 Ccm. zu verdünnen. Sie werden oft benutzt, wenn man mit Normal- und Zehntelnormallösungen arbeitet (wo man also der Verdünnung ähnliche Operationen mit Wasser vornimmt); bei Arbeiten mit Lösungen von willkürlicher Concentration, wie wir deren vornehmen werden, werden sie seltener benutzt. Das Messen des Volumens in einem Cylinder geschieht so, dass man das Niveau der Flüssigkeit und den Strich auf der einen Seite des Cylinders beobachtet, nachdem man das Auge mit dem Strich in gleiche Höhe gebracht hat; nachdem man hierauf den Cylinder umgedreht hat, beobachtet man das Niveau der Flüssigkeit auf der anderen Seite. Es ist nicht überflüssig zu bemerken, dass man in sehr weiten Messcylindern keine solche Genauigkeit erreichen kann, als dies mit Messkolben der Fall ist.

Die Pipetten werden, wie bereits bemerkt, so graduirt, dass dieselben beim Ausfliessen ein bestimmtes Volumen geben. Sie sind gleichfalls von verschiedenem Inhalte; man hat deren von 1 Ccm. (mit Untereintheilungen) an bis zu 100 Ccm. Die kleinen Pipetten (von 1—10 Ccm.) sind Röhren, die an ihren Enden verengt sind; die grossen Pipetten sind gleichfalls Röhren, aber dieselben haben in der Mitte eine kugelförmige Erweiterung oder eine Röhre von grösserem Durchmesser. Ein auf dem Halse angebrachter Strich bezeichnet die Menge Flüssigkeit, die beim Ausfliessen herausläuft.

Die Pipetten werden gebraucht, um ein bestimmtes Volumen einer Flüssigkeit aus einem Gefässe heraus zu nehmen. Nachdem man die Pipette in ein Gefäss eingetaucht hat, füllt man dieselbe durch vorsichtiges, nicht starkes Saugen, damit kein Schaum entsteht, bis über den Strich an, bedeckt das obere Ende mit dem Finger und nimmt die Pipette aus dem Gefäss heraus. Pipetten, deren oberes Ende verengt ist, lassen sich bequemer mit dem Finger verschliessen. Wenn man das Auge auf gleiche Höhe mit dem Strich

gebracht hat, lässt man vorsichtig einige Tropfen aus der Pipette so lange heraustropfen, bis die Flüssigkeit bis zum Strich steht. Nachdem man dann den Finger wieder aufgedrückt hat, bringt man die Pipette in das Glas oder den Kolben, in den man die Flüssigkeit füllen will. Beim Ausfliessenlassen der Pipetten muss man ein für alle Mal eine bestimmte Regel einhalten. Wenn sich in dem Gefässe schon irgend eine Flüssigkeit befindet, bringt man das Ende der Pipette dicht bis an die Flüssigkeit; wenn in dem Kolben noch keine Flüssigkeit ist, bringt man die Pipette in die ersten Theile der ausgelaufenen Flüssigkeit. Die Pipette wird die ganze Zeit ruhig gehalten: wenn die Flüssigkeit herausgelaufen ist, nimmt man sie behutsam aus der Flüssigkeit heraus (man nennt dies: mit Abstrich herausfliessen lassen). Wir erwähnten bereits, dass man ein für alle Mal dieses Verfahren beim Ausfliessenlassen aus Pipetten beibehalten muss und nicht die Flüssigkeit ausfliessen lässt, indem man das Ende der Pipette in der Luft hält, oder die Flüssigkeit aus derselben herausbläst.

§ 144. **Die Büretten** werden zum Ausmessen eines willkürlichen Volumens einer Flüssigkeit angewendet. Dieselben haben verschiedene Formen. Hauptsächlich benutzt man zwei Arten von Büretten: eine, welche die Anwendung von Kautschukverschluss gestattet und die bei Titrationen von Flüssigkeiten, die den Kautschuk nicht angreifen, angewendet wird; bei der Benutzung von titrirten Lösungen, die auf Kautschuk einwirken, benutzt man eine andere Art von Büretten. Die erstere Art von Büretten wird am meisten benutzt, und machen wir uns hier ausschliesslich mit dieser bekannt; die andere Art ist bei den Beispielen beschrieben (s. Titration mit Chamäleon).

Die Bürette ist eine cylindrische Glasröhre von verschiedenem Durchmesser mit einer auf derselben befindlichen Theilung (oben ist 0, dann folgen die Ziffern der Reihe nach) in Cubikcentimeter und deren Unterabtheilungen ($^1/_{10}$, $^2/_{10}$, $^1/_2$ u. s. w.) zum Ausmessen der auslaufenden Flüssigkeit. Das untere Ende der Bürette geht in eine enge Röhre aus, über welche ein Kautschukröhrchen geschoben wird, in dessen freies Ende ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasröhrchen befestigt wird. In den freien Raum des Kautschukschlauches befestigt man einen Quetschhahn, der die Bürette verschliesst und dem Ausfliessen der Flüssigkeit aus derselben vorbeugt. Die Bürette (gewöhnlich deren zwei, bisweilen auch noch mehr) befestigt man auf einem Stativ oder irgend einem Halter in verticaler Richtung.

Die Quetschhähne gibt es in verschiedenen Formen: ohne Zweifel sind die von Mohr angegebenen messingenen die einfachsten, weil man

sie durch Drücken mit zwei Fingern auf zwei Kupferknöpfe öffnet. Die Elasticität des Messingdrahtes verlangt bei ihrer Oeffnung einige Kraft; wenn man den Quetschhahn kennt, so kann man, ohne auf ihn sehen zu müssen (was oft der Fall ist, da man auf die Theilung der Röhre und nicht nach der auslaufenden Flüssigkeit sehen muss) je nach dem Drucke die Flüssigkeit ganz willkürlich auch tropfenweise ausfliessen lassen. Die in dem unteren Ende des Kautschukschlauches befestigte Glasröhre muss derartig verengt sein, dass 20—25 Tropfen einen Cubikcentimeter ausmachen. — Es ist klar, dass man den Kautschukschlauh beobachten und ihn, wenn er die Bürette nicht mehr vollständig verschliesst, umwechseln muss.

Füllen der Büretten. Wenn man eine leere Bürette füllen muss, so bringt man das untere Ende in die Flüssigkeit, mit der man die Bürette füllen will, und bringt, nachdem man den Quetschhahn geöffnet hat, durch Saugen an dem oberen Ende ein wenig von der Flüssigkeit in die Bürette (sodass sich das Glasröhrchen und der Kautschukschlauch füllt). Nachdem man hierauf den Quetschhahn geschlossen hat, bringt man in das obere Ende der Bürette ein kleines schräg abgeschnittenes Trichterchen und füllt dieselbe bis über 0 an. Durch vorsichtiges Auslassen der Flüssigkeit aus der Bürette mit Hilfe des Quetschhahnes bringt man das Niveau der Flüssigkeit bis auf den 0-Punkt (wie das Ablesen geschieht s. weiter unten). Wenn sich in der Bürette schon Flüssigkeit befindet und dieselbe nur vollgefüllt werden soll, geschieht dies mit Hilfe des Trichters.[1])

Wenn eine Bürette, wie dies bei zahlreichen Versuchen der Fall ist, oft vollgefüllt werden muss, benutzt man folgende Vorrichtung. Die titrirte Lösung bringt man in ein auf einem hinlänglich hohem Regal befindliches Reservoir, welches aus einer Flasche mit ziemlich weitem Halse, der durch einen dreifach durchbohrten Kork geschlossen wird, besteht. Durch die eine Oeffnung geht eine bis auf den Boden der Flasche reichende, aussen umgebogene Röhre, welche einen Heber bildet, durch den die Flüssigkeit aus dem Reservoir in die Bürette läuft. In die andere Oeffnung bringt man eine kleinere rechtwinklig gebogene Röhre (dieselbe leitet die beim Füllen der Bürette aus derselben gedrängte Luft in das Reservoir zurück). Die dritte Oeffnung dient zur Aufnahme einer Kugelröhre, welche mit der äusseren Luft in Verbindung steht. An der Bürette selbst ist folgende Abänderung angebracht: der Kautschukschlauch derselben wird mit einer Glasröhre, in deren Mitte eine andere rechtwinklig eingeschmolzen ist, verbun-

[1]) Beim Auswaschen der Büretten und Pipetten spült man dieselben, um nicht erst auf die Austrocknung warten zu müssen, nachdem man sie mit Wasser ausgespült hat, einige Male mit derselben Lösung, mit der man sie füllen will, aus, und füllt sie dann direct.

den und diese mit Hilfe eines Kautschukschlauches mit der Heberröhre des Reservoirs in Verbindung gebracht (während des Titrirens wird dieser Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn geschlossen). An das freie Ende der eingeschalteten Winkelröhre wird mit Hilfe eines anderen Stückes Kautschukschlauch das ausgezogene Glasröhrchen befestigt und über demselben wie gewöhnlich ein Quetschhahn angebracht. Das obere Ende der Bürette wird mit einem Pfropfen, durch den eine Röhre geht, die mit der zweiten Röhre des Reservoirs verbunden wird, geschlossen. Es ist bequem, wenn die Bürette an dasselbe Regal, auf dem das Reservoir steht, befestigt ist. Die Füllung der Bürette geschieht auf die Weise, dass, nachdem man den Quetschhahn, der das Reservoir absperrt, geöffnet hat, die Lösung von unten in die Bürette tritt. Nachdem man sie bis über 0 gefüllt und den Quetschhahn geschlossen hat, lässt man wie gewöhnlich von der Lösung bis zum Nullpunkt ausfliessen. Bei Benutzung der beschriebenen Einrichtung muss man sich bemühen, so wenig wie möglich Kautschukverbindungen anzubringen.

Das Ablesen. Das richtige Ablesen an den Büretten ist durch folgende Vorsichtsmassregeln bedingt. 1) Nachdem man Flüssigkeit aus der Bürette herausgelassen hat, darf man nicht sofort ablesen, sondern muss einige Zeit warten, bis das Niveau constant ist; 2) das Auge bringt man mit dem Niveau der Flüssigkeit in eine Linie; 3) muss man eine und dieselbe Linie des Meniscus der Flüssigkeit zum Ablesen auswählen. Letzteres verlangt eine Erklärung. Wie bekannt bildet Wasser oder eine wässrige Lösung in Röhren keine horizontale, sondern eine convexe Oberfläche. Betrachtet man den convexen Meniscus der Flüssigkeit in der Bürette, wenn sich hinter derselben ein hell erleuchteter Hintergrund (Wand) befindet, so bildet er einen dunklen, mehr oder weniger weiten eingebogenen Streifen, über dem ein helles Segment, das durch eine horizontale Linie begrenzt ist, sichtbar ist. Diesen dunklen Streifen benutzt man und liest nach der oberen oder unteren Linie desselben an der Theilung der Bürette ab. Nach Mohr klebt man (um stets hinter der Bürette einen hellen Hintergrund zu haben) auf die untere Hälfte eines quadratischen Stückes Papier einen Streifen schwarzes Papier. Nachdem man dasselbe an die Bürette angelegt hat oder noch besser, mit der Hand hinter die Bürette hält und zwar so, dass die Grenzlinie des schwarzen und weissen Papieres 2 oder 3 Millimeter unter dem Niveau der Flüssigkeit steht, erscheint infolge der Reflexion auf dem weissen Grund ein scharfes schwarzes Segment; auf der horizontalen oberen oder unteren Linie des Segmentes kann man sehr genau ablesen. Schliesslich gestattet auch die Anwendung eines Schwimmers mit einem auf demselben

eingravirten Strich ein sehr genaues Ablesen nicht an dem Niveau der Flüssigkeit, sondern an dem Strich des Schwimmers.

Controle der Apparate. Zu Anfang des Paragraphen lernten wir ein Verfahren kennen, um die Literkolben zu verfertigen; dasselbe kann auch zur Controle der fertigen Apparate dienen. Bei den Pipetten und Büretten kann man genau so verfahren: nachdem man auf die eine Wagschale ein Kölbchen (in welches das Wasser aus der zu controlirenden Pipette oder Bürette fliesst) und die erforderlichen Gewichte (für 10 Ccm. Wasser 9,999 Grm. bei 17,5° u. s. w.) gestellt hat, bringt man die Wage ins Gleichgewicht, indem man auf die andere Wagschale ein gleiches Kölbchen und Schrot bringt. Nachdem man die Gewichte weggenommen hat, fügt man aus der Pipette oder Bürette die nöthige Menge Cubikcentimeter Wasser hinzu. Eine Bürette kann man auf diese Weise in allen ihren Theilungen controliren, indem man immer 10 Ccm. ausfliessen lässt und dann wägt. Eine Bürette oder Pipette ist tauglich, wenn die Differenz bei 10 Ccm. nicht mehr als 0,002 Grm. beträgt. Wenn bei einer derartigen Controle ein geringer Fehler der Apparate aufgefunden wurde, so ist derselbe ohne Einfluss, wenn er immer derselbe ist. Bei der Titriranalyse ist nicht erforderlich, dass wir gerade einen Cubikcentimeter abmessen; man kann ein anderes willkürliches Volumen annehmen; wenn nur alle Apparate mit dieser willkürlichen Theilung übereinstimmen, so wird die Analyse doch vollkommen genau werden. Bei der Controle ist es nur wichtig, die Uebereinstimmung der einzelnen Apparate: der Messkolben, der Cylinder, Pipetten und Büretten zu constatiren. Gesetzt, des Literkolben fast nur 998 Gr. Wasser und die Pipette zu 50 Ccm., mit der die Analyse zu machen ist, gibt beim Ausfliessen nur 49,9 Ccm., so stehen alsdann beide Apparate im richtigen Verhältnisse zu einander, weil

$$1000 : 50 = 998 : 49{,}9$$

Die titrirten Lösungen. Um sich mit den Manipulationen der volumetrischen Analyse vollkommen vertraut zu machen, müssen wir schliesslich noch die benutzten Lösungen erwähnen. Wo viele volumetrische Analysen mit ein und derselben Lösung zu machen sind, zieht man wegen der Leichtigkeit der Rechnung vor, eine Lösung von einer bestimmten Concentration zu verwenden; Normallösungen nennt man diejenigen, die in einem Liter die Anzahl Gramme enthalten, welche dem Molekulargewichte der zu lösenden Substanz entsprechen, z. B. 98 Grm. Schwefelsäure, 126 Grm. Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$), 40 Grm. Aetznatron u. s. w. Zehntelnormale nennt man die Lösungen, die in einem Liter den $^1/_{10}$ Theil Gramme der normalen enthalten. Die Darstellung der Normallösungen

ist in vielen Fällen mühsam. Wir werden die Analysen mit Lösungen von willkürlicher Concentration machen, letztere aber so wählen, dass durch sie nicht die Genauigkeit der Analyse beeinträchtigt wird. Man kann die Lösungen von willkürlicher Concentration in normale auf folgende Art überführen. Gesetzt, wir wollten uns eine $^1/_{10}$ Normallösung von Schwefelsäure machen, die also 9,8 Grm. in 1000 Ccm. enthält; die willkürliche Lösung, welche wir haben, enthält, angenommen 10 Grm. in 1000 Ccm. Um dieselze in $^1/_{10}$-Lösung überzuführen, müssen wir sie mit Wasser verdünnen; nach der Proportion

$$9{,}8 : 1000 = 10 : x \qquad x = 1020{,}3$$

d. h. wir müssen zu je einem Liter der Lösung 20,3 Ccm. Wasser hinzufügen. Es ist klar, dass es besser ist, von der so bereiteten Lösung noch einmal den Titre zu bestimmen.

Berechnung der Analysen. Wenn man eine Gleichung hat, nach der die volumetrische Analyse vor sich geht und wenn man das Gewicht der zu ihr angewendeten Substanz kennt (als titrirte Lösung), so ergibt eine Proportion die diesem Gewichte äquivalente, also die gesuchte Menge der Substanz. Wir führen bei jedem Beispiele die Berechnung an.

Beispiele.

I. *Alkalimetrie und Acidimetrie.*

§ 145. **Alkalimetrie.** Nachdem wir in § 18 das Wesen der Methode zur Bestimmung der Alkalien durch Sättigung erörtert haben, betrachten wir hier die praktischen Manipulationen dieser Analyse. Wir kamen überein, die Analysen mit willkürlichen Lösungen zu machen und wenn nöthig, die Methode des Zurücktitrirens anzuwenden. Wir ordnen die Manipulationen nach der Reihenfolge, wie wir die Analyse vornehmen.

1. *Darstellung der Schwefelsäurelösung.* Zur Ausführung der Analyse ist es am besten, wenn die Lösung der Schwefelsäure nahe der Zehntelnormallösung ist. Man wägt ca. 10 Gr. englische Schwefelsäure ab und löst dieselbe in einem Literkolben in einem Liter Wasser (die Bedingungen bei der Lösung s. § 143).

2, *Darstellung der Aetznatronlösung.* Man löst 9 Gr. Aetznatron in Wasser und kocht mit Kalkmilch in einer eisernen Schale bis zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure. Der Controlversuch auf Kohlensäure besteht darin, dass man zu einer Probe der vollkommen klaren alkalischen Lösung Kalkwasser zufügt, wenn die Lösung zu concentrirt ist mit Wasser verdünnt und beobachtet, ob eine Trübung eintritt. Wenn die Operation beendet ist und die Lö-

sung sich etwas abgekühlt hat, bringt man sie in einen Kolben und verdünnt mit Wasser (damit man eine Lösung erhält, die der Schwefelsäure nahe steht, verdünnt man bis nahezu zu einem Liter). Man lässt nun, nachdem man den Kolben mit einem Pfropfen, in dessen Oeffnung ein Rohr mit Natronkalk eingefügt worden ist, verschlossen hat, um den Zutritt der Kohlensäure aus der Luft zu verhindern, stehen und die Flüssigkeit sich klären. Die klare Lösung füllt man mit Hilfe eines Hebers in ein Reservoir oder im Allgemeinen ein Gefäss, in dem man das Aetznatron aufbewahren will. Das Gefäss, sowie die Bürette, müssen während der Zeit der Versuche gut mit Pfropfen, in denen mit Natronkalk gefüllte Röhren befestigt sind, geschlossen werden.

3. *Darstellung des Lackmus.* Man übergiesst käuflichen Lackmus mit wenig Wasser und lässt einige Zeit stehen. Den ersten Auszug wirft man weg. Das zweite Mal lässt man den Lackmus, nachdem man ihn mit (6 Thl.) Wasser übergossen hat, stehen und klären; diese Lösung benutzt man. Man bewahrt die Lackmuslösung in einem offenen Gefässe auf (bedeckt es mit Papier, um es vor Staub zu schützen). Die Lackmuslösung ist blau gefärbt. Bei den Versuchen, die weiter unten beschrieben sind, ist es äusserst wichtig, mit der Farbennuance, welche die Lackmustinktur bei der Einwirkung von Säuren und Alkalien annimmt, vertraut zu sein. Für den Anfänger ist es gut, ein Muster der benutzten Lackmuslösung, dann ein Muster derselben bei der Einwirkung von Säuren, eins bei der Einwirkung von Alkalien und endlich eins der neutralen violetten Lösung bei der Hand zu haben. Für die Muster nimmt man eine bestimmte Menge Cubikcentimeter Lackmuslösung (3—4 Ccm.), die der, welche man bei den Versuchen gebraucht, möglichst gleich sein muss und verdünnt dieselbe mit (ca. 50 Ccm.) Wasser, damit man einen Farbenton, der dem bei der Analyse vorkommenden möglichst ähnlich ist, erhält. Es leuchtet ein, dass man bei jeder Bestimmung ein und dieselbe Menge von Cubikcentimeter der Lackmuslösung nehmen muss, um dieselben Farbentöne zu erhalten. Wie viel man Lackmus zufügen muss, hängt mehr oder weniger von der Empfindlichkeit des Auges gegen die verschiedenen Farbenabstufungen ab: gewöhnlich nimmt man 2 bis 3 Ccm. einer nicht zu concentrirten Lösung.

4. *Die Beziehungen zwischen der Schwefelsäurelösung und der Aetznatronlösung* müssen so genau als möglich festgestellt werden. Nachdem man in die Büretten die Schwefelsäure und das Aetznatron eingefüllt hat (das Verfahren s. § 144) lässt man in ein hinlänglich geräumiges Glas 10 Ccm. Schwefelsäure fliessen, färbt dieselben mit Lackmus und fügt unter beständigem Umschütteln

des Glases, anfangs schnell, dann tropfenweise von der Aetznatronlösung bis zum Momente des Endes der Reaction, d. h. bis durch einen Tropfen der Aetznatronlösung die Flüssigkeit blau wird, hinzu. Unter das Glas, welches man in der Hand hält, legt man ein Stück weisses Papier. Nach Beendigung des Versuches liest man den Verbrauch an der Bürette ab; der erste Versuch ist gewöhnlich nicht genau, wir erfahren durch denselben nur die annähernde Beziehung. Zur genauen Bestimmung muss noch ein Versuch gemacht werden. Nachdem man das Glas ausgespült und wiederum 10 Ccm. Schwefelsäure eingelassen hat, wiederholt man den Versuch (wenn nöthig, lässt man zur Bequemlichkeit etwas von der Aetznatronlösung ausfliessen, damit das Niveau derselben auf dem Striche des folgenden Cubikcentimeters steht und notirt sich den Stand). Da die annährende Menge bereits bekannt ist, lässt man dieselbe auf ein Mal zufliessen und dann erst fügt man, unter fortwährendem Umschwenken, tropfenweise weiter hinzu, so dass man vollkommen genau den Uebergang der rothen Farbe in die blaue durch einen Tropfen erreichen kann. Zur Controle fügt man ohne den Inhalt des Glases auszuschütten nochmals 10 Ccm. Säure hinzu und wiederholt den Versuch. Wenn die Resultate nahezu übereinstimmen (die Differenz kann $^1/_{10}$ höchstens $^2/_{10}$ Ccm. betragen) nimmt man das Mittel aus beiden Bestimmungen (man richtet sein Augenmerk auf die Vorsichtmassregeln beim Ablesen, s. § 144). Die Beziehung zwischen der Säure und dem Alkali ist jetzt festgestellt. Für die Analyse ist es bequem, wenn dieselbe einfach, wie z. B. 1 : 1 oder 1 : 1,5, ist. Wenn die Beziehung complicirter ist, berechnet man wegen der Bequemlichkeit beim Ausrechnen einen Factor, mit dem man die Anzahl Ccm. des Alkalis beim Uebergange in Ccm. Säure multiplicirt. Man schreitet nun zur Bestimmung des Titres der Säure,

5. *Die Bestimmung des Titres der Schwefelsäure* (und mit ihr zusammenhängend die des Titres des Alkalis) erfordert einen besonderen Versuch, da die Schwefelsäure des Handels nicht chemisch rein ist, sondern stets wechselnde Mengen Wasser enthält. Der Titre wird mit Hilfe einer abgewogenen Menge von kohlensaurem Natrium bestimmt. Man nimmt doppeltkohlensaures Natrium, welches man mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet hat, bringt etwas davon in einen Platintiegel und führt es durch gelindes Glühen in kohlensaures Natrium über. Nachdem man unter dem Exsiccator hat abkühlen lassen und dasselbe in ein Glasröhrchen gebracht hat (s. § 137) wägt man ganz genau ca. 0,7 Gr. davon ab und löst es in einem Kolben (von 200 Ccm. Inhalt) in 200 Ccm. Wasser bei einer Temperatur von 17,5^0 auf (das Verfahren s. § 143). Beim Abwägen bringt man die Substanz direct in den

Kolben, und wägt, nachdem man das Röhrchen wieder geschlossen hat, dasselbe zurück: die Differenz beider Wägungen gibt das Gewicht des genommenen kohlensauren Natriums. Wenn die Auflösung erfolgt ist und die Flüssigkeit in dem Kolben durcheinandergeschüttelt worden ist, nimmt man mit einer Pipette 50 Ccm. von der Lösung (d. h. $^1/_4$ des genommenen kohlensauren Natriums) heraus und bringt sie in ein hinreichend grosses Kölbchen (das Verfahren s. § 143). Nachdem man die Lösung mit Lackmus (annähernd derselben Menge wie bei den vorigen Versuchen) gefärbt hat und das Niveau in der Bürette eingestellt und aufgeschrieben hat, lässt man von der Schwefelsäure so lange hinzufliessen, bis die blaue Farbe in violett übergegangen ist. Man erhitzt nun den Kolben bis zum Sieden der Flüssigkeit, wobei wiederum die blaue Farbe hervortritt; jetzt fügt man wieder Säure bis zum Auftreten der rothen Färbung hinzu und kocht abermals. Wenn beim Kochen die rothe Farbe nicht verschwindet, titrirt man, nachdem man die verbrauchte Menge der Schwefelsäure abgelesen hat, mit Aetznatron zurück, bis ein Tropfen desselben die blaue Farbe hervorruft. Die Menge des gebrauchten Aetznatrons zieht man (nachdem man sie in Ccm. Schwefelsäure umgerechnet hat) von der Menge der verbrauchten Säure ab. In demselben Kolben wiederholt man den Versuch noch zwei oder drei Mal, indem man jedesmal 50 Ccm. der Lösung nimmt. Aus den drei Versuchen oder den beiden letzten nimmt man, wenn dieselben nahe übereinstimmen (wiederum nicht mehr als $^2/_{10}$ oder $^1/_{10}$ Ccm.), das Mittel. Nachdem man mit 4 multiplicirt hat (um die Menge Ccm. welche der ganzen Menge des abgewogenen kohlensauren Natriums entsprechen, zu erhalten), berechnet man den Titre der Schwefelsäure nach der Proportion

$$106 : 98 = a : x$$

106 ist das Molekulargewicht des kohlensauren Natriums, 98 das Molekulargewicht der Schwefelsäure, a die abgewogene Menge kohlensaures Natrium, x die Menge der Schwefelsäure in der bei dem Versuch gebrauchten Anzahl Ccm. Der Titre der Schwefelsäure wird ausgedrückt, indem man die gefundene Gewichtsmenge derselben durch die Anzahl der verbrauchten Ccm. dividirt.

Der Titre der Aetznatronlösung wird durch den vorhergehenden Versuch ebenfalls bestimmt, da man die Beziehung derselben zur Schwefelsäurelösung kennt. Angenommen, dass das Verhältniss 1 : 1 sei (wenn es anders ist, muss man es berechnen), findet man den Titre der Aetznatronlösung, wenn man den Titre der Schwefelsäure nach dem vorherigen Versuch bestimmt und denselben gleich a gefunden hat, nach folgender Proportion:

$$98 : 80 = a : x.$$

Anmerkung. Mohr geht bei der Bestimmung des Titres der Schwefelsäure von der krystallisirten Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ aus. Nachdem man ungefähr 12,6 Gr. derselben abgewogen und in 1 Liter Wasser aufgelöst hat, findet man den Titre der Lösung durch Division der abgewogenen Menge Oxalsäure durch die Anzahl Ccm. in der sie gelöst wurde. Auf diese Lösung stellt man den Titre des Aetznatrons, und durch letzteres den Titre der Schwefelsäure, Salpetersäure oder irgend einer anderen Säure. Die Oxalsäure enthält oft saures oxalsaures Kalium, man befreit sie von demselben durch Umkrystallisiren indem man sie nicht vollständig in Wasser löst und nur das Gelöste zur Krystallisation verwendet. Auf jeden Fall ist ein Controlversuch durch Verbrennen von 1—2 Gr. Oxalsäure in einem Platintiegel nothwendig: die Säure darf hierbei keinen Rückstand hinterlassen. Am Lichte zersetzt sich die Oxalsäurelösung etwas. Die titrirte Aetznatronlauge kann man auch darstellen, indem man ein Stück blankes Natrium genau abwägt (in zwei in einander geschobenen Probirgläsern), es in wenig Alkohol löst und nach erfolgter Auflösung bis zur Marke mit Wasser verdünnt. Den Titre findet man durch Berechnung.

6. *Ausführung der Analyse.* Nachdem man sich eine titrirte Lösung von Schwefelsäure dargestellt hat, dient dieselbe, indem man das Zurücktitriren mit Aetznatron anwendet, zu alkalimetrischen Bestimmungen. Die Analyse geschieht unter Anwendung derselben Manipulationen wie bei der Bestimmung des Titres. Die zu analysirende Substanz wird (gleichviel ob es eine Flüssigkeit oder ein fester Körper ist) abgewogen, in 200 Ccm. Wasser gelöst, (wenn nöthig filtrirt) und zur Titration (mit Säure oder Alkali) drei Proben zu je 50 Ccm. verwendet. Nachdem man aus den beiden letzten Bestimmungen das Mittel gezogen und dasselbe mit 4 multiplicirt hat, erhält man die Menge Cubikcentimeter, die zu der ganzen Menge der abgewogenen Substanz erforderlich ist. Wenn man dieselbe mit dem Titre (der Säure oder des Alkalis) multiplicirt, erhält man die Gewichtsmenge der benutzten Säure oder des Alkalis. Mit Hilfe einer Proportion erhält man die dieser Menge äquivalente Menge der zu analysirenden Substanz. Die Ueberführung dieser in Procente geschieht wie bei der Gewichtsanalyse (s. § 141, bei Substanzen von bestimmter Zusammensetzung macht man auch hier die Controle durch Berechnung).

Zum besseren Verständniss betrachten wir kurz einige Bestimmungen.

a) Ohne Weiteres kann man die Aetzalkalien, kohlensauren Salze der Alkalimetalle, das Ammoniak und kohlensaures Ammonium analysiren (in letzteren beiden Fällen ist der Moment des

Endes der Reaction das Auftreten der blauen Farbe, dieselbe verschwindet wieder). Bei der Analyse von Potasche und Rohsoda, die nicht vollkommen in Wasser löslich sind, filtrirt man, nachdem man eine gewogene Menge aufgelöst hat, oder hebt die über dem Ungelösten befindliche klare Flüssigkeit mit einer Pipette ab. Die Analyse der kohlensauren Salze (ausser dem kohlensauren Ammonium) geschieht beim Kochen, die Analyse der Aetzalkalien direct in der Kälte.

b) Ammoniak wird in seinen Salzen durch Kochen mit einer abgemessenen überschüssigen Menge von Aetznatron bis zur Entfernung des Ammoniaks und Titrirung des überschüssigen Aetznatrons bestimmt. Bei Versuchen mit Ammoniumsalzen wird Lackmus nach dem Kochen mit Aetznatron zugesetzt. Wenn man den gefundenen Ueberschuss desselben von der gewonnenen Menge abzieht, so ist die erhaltene Differenz dem Ammoniak äquivalent. Ebenso, d. h. durch Fällen mit einer abgemessenen überschüssigen Menge von Aetznatron, und Bestimmen des Ueberschusses desselben können auch viele neutrale Salze (Mg, Cu, Ag, Fe, Hg) analysirt werden. Für die Salze der anderen Metalle (Ba, Sr, Ca, Al, Zn, Bi, Ni, Co, Pb u. a.) verwendet man eine titrirte Lösung von kohlensaurem Natrium, die durch Abwägen des letzteren und Lösen in einem bestimmten Volumen (wie bei der Darstellung der Oxalsäure) bereitet wird.

c) Zur Bestimmung des Aetzbaryts, (Strontians, Kalks, benutzt man titrirte Salpetersäure, deren Titre man mit der Aetznatronlösung stellt. Nachdem man eine abgewogene Menge der genannten Oxyde (oder kohlensauren Salze) in überschüssiger titrirter Salpetersäure gelöst hat, titrirt man den Ueberschuss derselben mit Aetznatron zurück. Zwei Moleküle Salpetersäure entsprechen einem Molekül Oxyd.

d) Die Bestimmung des Ammoniaks in seinen Salzen kann auch in der Kälte mit einer titrirten alkoholischen Natronlauge erfolgen. Dieselbe stellt man dar, in dem man möglichst reines Aetznatron in 95 grädigem Alkohol löst, und bereitet dieselbe von einer der Zehntelnormallösung nahekommenden Stärke. Der Titre derselben wird mit Hilfe einer titrirten Schwefel- oder Salzsäurelösung bestimmt und als Indicator eine alkoholische Lösung von Phenolphtaleïn benutzt, welche das Ende des Versuches durch das Auftreten einer dunkelrothen Färbung anzeigt. Die Analyse der Ammoniumsalze wird mit Hilfe der titrirten alkoholischen Natronlauge auf die gleiche Weise in weingeistiger Lösung ausgeführt. (Menschutkin, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1882.)

e) Organische Basen, wie z. B. Triäthylamin können in ihren

Salzen ebenso wie für Ammoniaksalze angegeben wurde, analysirt werden. Anilin- und Toluidinsalze können direct in wässriger Lösung mit Aetznatron titrirt werden (Menschutkin, a. a. O.).

Acidimetrie. Wenn man eine titrirte Aetznatronlösung, oder im Allgemeinen Alkalilösung hat, so ist die volumetrische Bestimmung der Säuren, die Acidimetrie, möglich. Der Versuch wird nach derselben Methode wie bei der Alkalimetrie bewerkstelligt, nur wendet man nicht das Zurücktitriren an, weil der Versuch direct unter den genauesten Bedingungen ausgeführt wird.

Beispiele: Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure.

Bei der acidimetrischen Bestimmung der organischen Säuren wendet man Aetzbaryt an, da die Alkalisalze dieser Säuren alkalische Reaction besitzen. Als Indicator ist hierzu Phenolphtaleïn zu empfehlen (s. Menschutkin, Annales de chimie et de physique 1882).

Zur Bequemlichkeit der Ausrechnung sind in der untenstehenden Tabelle die Molekulargewichte der am häufigsten bei der Alkalimetrie und Acidimetrie vorkommenden Verbindungen aufgeführt:

$NaHO = 40$	$HCl = 36{,}5$
$KHO = 56{,}1$	$HNO_3 = 63$
$NH_3 = 17$	$H_2SO_4 = 98$
$Na_2CO_3 = 106$	$C_2H_2O_4 + 2H_2O = 126$
$K_2CO_3 = 138{,}2$	

II. *Oxydationsmethode.*

§ 146. Als Oxydationsmittel dient bei der volumetrischen Analyse hauptsächlich übermangansaures Kalium (Chamäleon), seltener chromsaures Kalium. Beide Salze werden in saurer Lösung angewendet (die Säuren dieser Salze oxydiren),

Bestimmung des Eisens (Methode von Marguerite). Nachdem wir uns bereits in § 52 mit der Theorie dieser Analyse bekannt gemacht haben, ordnen wir die Erklärung der praktischen Manipulationen in der Reihenfolge, wie dieselben in der Praxis angewendet werden. Vorher betrachten wir in Kürze die Bürette, da bei dieser Analyse, wegen der Einwirkung des Chamäleons auf den Kautschuk die gewöhnliche Bürette nicht benutzt werden kann.

Die Bürette von Gay-Lussac und Mohr. Bei der Analyse benutzt mann die Bürette von Gay-Lussac, oder die verschiedenen Abänderungen derselben (z. B. die Geissler'sche Bürette). Dieselbe besteht aus einer weiten graduirten Röhre, welche in eine lange dünne nach oben wieder umgebogene Röhre zum Ausfliessen der

Flüssigkeit ausgeht. Die Ausflussöffnung muss höher als der Nullpunkt der Bürette liegen. Die Flüssigkeit lässt man tropfenweise, in dem man die Bürette neigt, ausfliessen. Bequemer ist es, die Bürette in ein hölzernes Stativ zu stecken, mit einem Pfropfen mit einer kleinen rechtwinklig gebogenen Glasröhre zu verschliessen und mit dem Munde das Ausfliessen der Flüssigkeit zu reguliren. Folgende Vorrichtung von Mohr ist noch besser. Die Bürette besteht aus einem graduirten Cylinder der auf einem Stativ steht und mit einem Pfropfen, durch den eine bis auf den Boden reichende Ausflussröhre (die an ihrem Ende nicht verengt sein darf — sie ist so zurückgebogen, dass sie einen Winkel der kleiner aber doch nahezu 90° ist, gibt) und eine Röhre zum Einblasen von Luft geht. Beim Gebrauche hält man die Bürette mit der rechten Hand, in der Linken hält man das Glas, in dem man die Analyse vornimmt. Schliesslich benutzt man auch gewöhnliche aber unten mit einem Glashahne verschlossene Büretten; die Schwierigkeit der Regulirung des Ausflusses der Flüssigkeit mit dem Hahne und die Absetzung von Niederschlägen in der Hülse desselben machen aber die Anwendung dieser Art von Büretten nicht besonders bequem.

1. *Die Lösung des übermangansauren Kaliums* wird willkürlich stark gemacht, z. B. so, dass 1 Ccm. 0,010 Gr. Eisen entspricht. Zur Lösung verwendet man das krystallisirte Salz. Die Chamäleonlösung wird in einem einer Spritzflasche ähnlichem Kolben aufbewahrt; aus demselben giesst man die Lösung direct in die Bürette. Wegen der geringen Duchsichtigkeit der Lösung ist der Meniscus in der Bürette nicht sichtbar und deshalb liest man in der oberen Linie (indem man von der Seite oder von vorn beleuchtet) während man ein weisses Papier anhält, ab. Die aus dem krystallisirtem Salze bereitete Lösung verändert ihren Titre fast gar nicht; immerhin ist aber von Zeit zu Zeit eine Controle desselben nöthig.

2. *Bestimmung des Titres des Chamäleons.* Wir beschreiben die genaueste Methode: die Bestimmung des Titres mit metallischem Eisen. Man wägt ungefähr 0,2 Gr. eisernen Claviersaitendraht ab (nachdem man denselben, wenn er verrostet ist, gereinigt hat) und löst ihn in verdünnter Schwefelsäure (man nimmt von derselben ca. 20 Ccm.). Die Lösung geschieht unter Erwärmen, in einem schief gestellten Kolben mit weitem Halse; der Hals des Kolbens wird mit einem Pfropfen mit zwei Röhren von denen eine mit einem Kohlensäureapparate verbunden wird, geschlossen. Die Auflösung und nach derselben das Abkühlen der Flüssigkeit geschieht im Kohlensäurestrome. Wenn die Lösung abgekühlt ist, bringt man sie in ein Glas, spült den Kolben einige Male mit Wasser aus, und

fügt, wenn nöthig, noch mehr Wasser hinzu (z. B. bis die Flüssigkeit ungefähr 200 Ccm. beträgt). Nachdem man das Glas auf ein Blatt weisses Papier gestellt hat (der Versuch geht auch ebensogut in einer Porzellanschale), fügt man unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe Chamäleon hinzu; anfangs, so lange die Farbe des Chamäleons sofort verschwindet, fügt man es schnell hinzu, dann aber fügt man es, je langsamer die Farbe verschwindet, desto vorsichtiger und schliesslich blos tropfenweise hinzu. Eine schwach rosenrothe, während einiger Minuten bleibende Färbung, ist der Moment des Endes der Reaction. Man liest nach einiger Zeit, wenn die Flüssigkeit von den Wandungen herabgelaufen ist, an der Bürette ab. — Der Genauigkeit wegen wiederholt man den Versuch noch einmal. Der Titre des Chamäleons wird auf Eisen berechnet, indem man die abgewogene Menge des Eisens (infolge der Nichtreinheit des Eisens rechnet man statt 1 Gr. 0,997 Grm. Eisen und verringert dem entsprechend die Menge des gewonnenen Eisens) durch die Anzahl der gebrauchten Cubikcentimeter dividirt.

Zur Lösung des Eisens in Schwefelsäure sowie zur Bestimmung des Titres und auch bei der Analyse selbst ist an Stelle des beschriebenen Apparates der von Bunsen vorgeschlagene Apparat bequem. Der Apparat besteht aus einem Kolben, der mit einer Röhre, die ein Ventil hat, versehen ist. Das Ventil besteht aus einem Stück Kautschukschlauch, welches an der einen Seite einen Schlitz hat. Der Schlitz wird mit Hilfe eines scharfen Messers hineingeschnitten, ist ca. 1 Centimeter lang und muss glatte Ränder haben. Das so zugerichtete Ventil wird mit dem einen Ende über eine Glasröhre geschoben und am anderen Ende durch ein Stück Glasstab geschlossen. Vor dem Gebrauche desselben muss man es durch Hineinblasen prüfen, um zu wissen, dass die Luft durch den Schlitz nach Aussen entweichen kann. Bei der Bestimmung des Titres kühlt man den Ballon nach erfolgter Lösung des Eisens mit kaltem Wasser ab. Wenn beim Oeffnen des Ballons der Pfropfen mit Widerstand herausgezogen werden muss, hat man den Beweis, dass das Gefäss hermetisch verschlossen war.

3. *Ausführung der Analyse.* Man löst die Eisenoxydulverbindung (von der man eine Menge, die annähernd 0,2 Gr. Eisen enthält, abwägt), in einem Kolben in Wasser oder Säure, indem man gleichzeitig, wie auch bei dem darauf folgenden Abkühlen, Kohlensäure darüber leitet und verdünnt mit Wasser zu 200 Ccm. Die wässrige Lösung der Eisenoxydulverbindung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, da die Titration mit Chamäleon in saurer Lösung geschehen muss (s. die Gleichung nach der die Reaction erfolgt, in § 52). Man nimmt 3 Proben zu je 50 Ccm., alle werden aufeinander in ein und demselben Glase (oder Schale), ohne die Flüssigkeit von dem vorhergehenden Versuche wegzugiessen, titrirt. Der zweite und dritte Versuch geben gewöhnlich ein und dieselben Ziffern. Beim Titriren hält man die weiter oben gegebe-

nen Bedingungen ein. Die Anzahl der verbrauchten Ccm. multiplicirt mit dem Titre, ist gleich der Menge des Eisens.

Die Bestimmung des Eisens in Eisenoxydverbindungen erfordert vorherige Reduction; dieselbe geschieht mit Zink (das frei von Eisen sein muss) und Schwefelsäure (in einem Kolben im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome) unter Erwärmen, bis die heisse Lösung vollkommen farblos geworden ist. Bei dieser Reduction darf nur sehr vorsichtig erwärmt werden. Die weiteren Manipulationen sind dieselben wie oben angegeben.

Wenn bei der Analyse (z. B. von Eisenerzen) Salzsäure zur Auflösung benutzt wurde, muss die Titration nur in sehr verdünnter Lösung geschehen. Für die Richtigkeit der Analyse is es nothwendig, auch den Titre des Chamäleons bei Gegenwart einer gleichgrossen Menge Salzsäure und mit einer Lösung von annähernd gleicher Concentration zu stellen. Der weitere Verlauf der Analyse ist derselbe wie vorhergehend (wegen der Einwirkung der Salzsäure auf das Chamäleon muss man die Anwendung derselben zu vermeiden suchen).

Nach den Versuchen von Fresenius kann man auch zur Titration bei Gegenwart von Salzsäure eine Chamäleonlösung benutzen, deren Titre bei Gegenwart von Schwefelsäure gestellt worden ist. Eine concentrirte Lösung einer Eisenoxydulverbindung in Salzsäure, verdünnt man zu 250 Ccm. und fügt Wasser, welches mit Schwefelsäure stark angesäuert ist, bis z. B. zu 1 Liter hinzu. Zur Titration verwendet man je 50 Ccm. und bewerkstelligt den Versuch wie weiter oben. Bei der zweiten und dritten Titration erhält man constante Ziffern (bei der ersten verbraucht man zu viel). Nach diesen constanten Ziffern erfolgt (nachdem man dieselben auf die ganze Menge des Eisenoxydules umgerechnet hat) die Ausrechnung. Zimmermann schlägt vor, salzsaure Lösungen von Eisenoxydulverbindungen bei Gegenwart von 25 Ccm. einer Mangansulphatlösung zu titriren, die 200 Grm. $MnSO_4$ in einem Liter Wasser enthält.

Anmerkung. Man muss bei der Analyse die Gegenwart leicht oxydirbarer Verbindungen, wie Salpetersäure, die Untersalpetersäure enthält, und organische Verbindungen vermeiden.

Verallgemeinerung der Methode. a. *Trennung von Eisenoxydul und Oxyd.* (Beispiel: Oxydirter Eisenvitriol). Hierzu sind zwei Bestimmungen nothwendig: 1) eine directe Titration zur Bestimmung der Menge des als Oxydul gegenwärtigen Eisens; 2) eine Titration nach vorhergegangener Reduction zur Bestimmung der gesammten Eisenmenge. Die Differenz des ersten Versuches von dem zweiten ergibt die Menge des als Oxyd gegenwärtigen Eisens, dessen Menge aus letzterem durch Berechnung gefunden wird. Für

diese Versuche nimmt man verschiedene Abwägungen, indem man sich mit der Grösse derselben nach der bei der Bestimmung des Titres des Chamäleons angegebenen Menge Eisen richtet.

56 Eisen (Fe) = 72 Eisenoxydul (FeO) = 80 Eisenoxyd $\left(\frac{Fe_2O_3}{2}\right)$.

b. *Trennung des Aluminiumoxydes und Eisenoxydes* (s. § 45). Wenn man die Summe von Aluminiumoxyd und Eisenoxyd (die man gewichtsanalytisch bestimmt hat) kennt, führt man eine abgewogene Menge derselben durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium und Ausziehen mit Wasser und Schwefelsäure oder direct durch Erwärmen mit Schwefelsäure, wie in § 142 (Beispiel No. 15) angegeben ist, in Lösung über, reducirt mit Zink (das Verfahren ist weiter oben beschrieben) und bestimmt die Menge des Eisens. Nachdem man auf Eisenoxyd berechnet und die erhaltene Menge desselben von der bereits bestimmten Summe der Oxyde abzieht, ist die Differenz = der Menge der Thonerde. Die Lösung in Salzsäure ist für die Titration ungeeigneter (s. weiter oben).

c. *Die Bestimmung der Salpetersäure* ist in § 123 beschrieben.

III. *Reductionsmethode.*

Titration mit Jod und unterschwefligsaurem Natrium.

§ 147. Das Princip der Methode und ihre Verallgemeinerung ist in § 115 erklärt. Die Beschreibung der praktischen Manipulationen wird in der Reihenfolge des Ganges der Analyse erklärt werden. Wir beginnen mit der Bestimmung des Jods, auf welche alle anderen Methoden gegründet sind. Die Titration geschieht mit gewöhnlichen Büretten.

Bestimmung des Jods. Die Bestimmung geschieht mit unterschwefligsaurem Natrium, indem man die Methode des Zurücktitrirens anwendet. Als Indicator dient Stärkekleister. Der Moment des Endes der Reaction ist das Auftreten der blauen Färbung.

1. *Bereitung der Lösungen.* Man löst ungefähr 10 Grm. unterschwefligsaures Natrium in 1000 Ccm. Wasser. Weil das Salz im Handel nicht ganz rein ist, so muss der Titre durch einen besonderen Versuch festgestellt werden.

Die Jodlösung zum Zurücktitriren bereitet man durch Auflösen von ungefähr 5 Grm. Jod (sublimirtes) in einer concentrirten wässrigen Lösung von 8 Grm. jodsäurefreiem Jodkalium [1]) und Ver-

[1]) Der Controlversuch auf die Reinheit des Jodkaliums besteht darin, dass man, nachdem man zu der Lösung etwas Stärkekleister zugefügt hat, Salzsäure zugiesst; wenn hierbei eine blaue Färbung auf-

dünnen zu 1000 Ccm. Die Beziehung dieser Lösung zu der Lösung des unterschwefligsauren Natriums wird durch einen Versuch festgestellt. Die Lösungen verändern sich nach einiger Zeit, besonders wenn sie am Lichte stehen; eine Controle ihrer Beziehungen und des Titres muss deshalb oft vorgenommen werden.

Der Stärkekleister wird bereitet, indem man 1 Thl. Stärke mit 100 Thln. Wasser zusammenreibt, und während des Zerreibens erwärmt, bis die Flüssigkeit anfängt zu sieden. Nach dem Abkühlen giesst man das Gelöste von dem Niederschlage ab. Der Stärkekleister kann nicht aufbewahrt werden, da er verdirbt, man muss ihn stets frisch bereiten; zu jedem Versuche nimmt man ungefähr 3 Ccm. davon.

2. *Beziehung zwischen den Lösungen* des Jods und des unterschwefligsauren Natriums. 20 Ccm. der Lösung des unterschwefligsaurem Natriums bringt man aus einer Bürette in ein Glas, fügt Stärkekleister hinzu und titrirt mit der Jodlösung bis zum Erscheinen der blauen Färbung. Das Ablesen (s. § 144) geschieht einige Zeit nach dem Versuche. Zur genauen Feststellung der Beziehung nimmt man aus einigen Versuchen das Mittel. Wenn die Beziehung sehr complicirt ist, berechnet man einen Factor (wie in § 145) für die Ueberführung der Ccm. Jodlösung in die Ccm. der Lösung des unterschwefligsauren Natriums.

3, *Die Bestimmung des Titres* des unterschwefligsauren Natriums geschieht durch Abwägen von sublimirtem reinem Jod. Das Jod wird auf zwei übereinander gedeckten Uhrgläsern abgewogen (es ist gut, das Jod vor dem Abwägen zwischen Uhrgläsern zu sublimiren). Abgewogen wird ungefähr 0,15 Grm. Jod. Nachdem man abgewogen hat, wirft man die Gläser in ein Glas, in welchem sich eine Lösung von Jodkalium (1 Thl. KJ auf 10 Thle. Wasser) befindet; zu der Lösung fügt man aus der Bürette unterschwefligsaures Natrium bis zur vollständigen Entfärbung (notirt die Anzahl der verbrauchten Ccm.), Nach dem Hinzufügen von Stärkekleister titrirt man mit der Jodlösung zurück. Nachdem man die Anzahl der verbrauchten Ccm. Jodlösung in Ccm. unterschwefligsaure Natriumlösung umgerechnet hat, zieht man dieselbe von der gesammten Menge der letzteren ab. Der Titre der Lösung (der direct durch die Menge Jod ausgedrückt wird) ist gleich der abgewogenen Menge

tritt, ist dies ein Kennzeichen von Jodsäure. Zur Reinigung des Jods mischt man dasselbe mit dem sechsten Theile seines Gewichtes Jodkalium und sublimirt die trockene Masse zwischen zwei übereinandergedeckten Porzellanschalen: das Sublimat bewahrt man (wie auch die Lösung) in Flaschen mit Glasstöpseln auf; gewöhnliche Pfropfen werden durch das Jod zerstört.

des Jods dividirt durch die verbrauchte Anzahl Ccm. Zur Berechnung des Titres nimmt man das Mittel aus einigen unter sich zusammenstimmenden Versuchen.

Wir bemerken, dass man, wenn der Titre des unterschwefligsauren Natriums gestellt, und die Beziehung dieser Lösung zur Jodlösung, die zum Zurücktitriren gebraucht wurde, bekannt ist, man augenscheinlich mit demselben Versuche auch den Titre der Jodlösung bestimmte. Wir erwähnen dies deshalb, um nicht ein anderes Mal von der Darstellung der titrirten Jodlösung zu sprechen.

4. *Die Bestimmung des Jods* mit einer titrirten unterschwefligsauren Natriumlösung geschieht unter Anwendung derselben Manipulationen, so dass darüber zu sprechen überflüssig ist (Beispiel: käufliches Jod).

Verallgemeinerung der Methode. Wenn man eine titrirte Jodlösung hat, deren Bereitung wie oben beschrieben wurde stattfand, kann man die Analyse von unterschwefliger Säure, schwefliger Säure (nur unter den in § 115 angegebenen Bedingungen) sowie von arseniger und antimoniger Säure, Zinnoxydul (s. § 100) u. a. vornehmen. Für diese Bestimmungen sind die Bedingungen in den angeführten §§ zu ersehen.

Ausführlicher werden wir folgende Bestimmungen beschreiben, da deren Ausführung erwünscht ist:

a. *Bestimmung des Chlors (Broms).* Bei der Bestimmung von freiem Chlor und allen Verbindungen, die bei der Einwirkung von Salzsäure Chlor frei machen, benutzt man das Verfahren der Ausscheidung von Jod aus Jodkalium durch Chlor. Das ausgeschiedene Jod wird wie oben bestimmt. 127 Jod = 35,5 Chlor.

Beispiel: Bestimmung des Broms in Bromwasser. Mit einer Pipette nimmt man 10 Ccm. Bromwasser heraus. Hierzu benutzt man eine Pipette, in deren oberem Theile mit Hilfe eines Stückes Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn eine Röhre befestigt ist, welche mit Kalkstückchen, die mit einer concentrirten Glaubersalzlösung getränkt sind, angefüllt ist und in welcher die Bromdämpfe zurückgehalten werden. Die Benutzung des Apparates ist verständlich. Das Bromwasser bringt man in ein Glas, welches eine Jodkaliumlösung enthält und entfärbt mit unterschwefligsaurem Natrium (schreibt die verbrauchten Ccm. auf), fügt Stärkekeister hinzu und titrirt mit Jod, wie weiter oben beschrieben. 127 Jod = 80 Brom.

Ebenso bewerkstelligt man die Analyse von Chlorkalk (unter Einhaltung der in § 116 angegebenen Bedingungen).

b. *Analyse der Verbindungen, die* beim Kochen mit Salzsäure *Chlor entwickeln:* Ueberoxyde, einige Oxyde, Chromsäure u. a.

Das gasförmige Chlor wird in eine Jodkaliumlösung geleitet und das ausgeschiedene Jod bestimmt. Es findet Reduction der Sauerstoffverbindungen statt, dabei ist $2\,J = 2\,Cl = O$, folglich wird das Verhältniss der Sauerstoffverbindungen zu dem ausgeschiedenen Jod folgendermassen ausgedrückt:

$$3\,J = 3\,Cl = Cr\,O_3$$
$$2\,J = 2\,Cl = Mn\,O_2 \text{ u. s. w.}$$

Die vollständigen Gleichungen der Reactionen wurden bei der allgemeinen Erklärung gegeben.

Beispiel. Zweifach chromsaures Kalium (s. § 115). Eine abgewogene Menge des Salzes (ungefähr 0,3 Gr.) wird zusammen mit rauchender Salzsäure in einen Kolben mit einem langen Halse gebracht. Man stellt denselben schief und verschliesst ihn mit einem (schwarzen) Kautschukpfropfen durch den eine Gasleitungsröhre geht, die in einer Vorlage, in der sich Jodkaliumlösung befindet, endigt. Als Vorlage dient eine Retorte, die verkehrt, mit dem Bauche nach oben, gestellt wird; man legt dieselbe in eine Porzellanschale und kühlt sie mit Wasser ab, sonst findet infolge der heftigen Reaction starkes Erwärmen statt. Von der Jodkaliumlösung (5 Gr. Salz) bringt man so viel in die Vorlage, dass bei schneller Gasentwicklung nichts herausgeschleudert werden kann. In den Kolben bringt man ausserdem ein Stück Magnesit, um während des Versuches Kohlensäure zu entwickeln (sonst kann die Flüssigkeit in der Vorlage leicht in den Kolben treten). Wenn der Apparat zusammengesetzt ist, erwärmt man erst vorsichtig, dann kocht man (10 Minuten langes Kochen genügt). Das Erwärmen erfordert Aufmerksamkeit, wenn man einmal begonnen hat, darf man die Lampe nicht wieder unter dem Apparate entfernen. Nach der Beendigung der Reaction nimmt man, ohne die Lampe wegzunehmen, den Pfropfen mit der Gasleitungsröhre aus dem Halse des Kolbens. Die Retorte dreht man um, lässt abkühlen und bringt den Inhalt in ein Glas, wäscht einigemale mit Wasser aus und bringt die Waschwässer gleichfalls in das Glas. Nachdem man mit unterschwefligsaurem Natrium entfärbt und abgelesen hat, wie viel man verbrauchte, verfährt man weiter wie oben angegeben. Die Berechnung auf Chromsäureanhydrid oder zweifach chromsaures Kalium geschieht nach folgenden Verhältnissen:

381 Jod ($3J$) = 106,5 Chlor ($3Cl$) = 100 Chromsäureanhydrid ($Cr\,O_3$).
762 Jod ($6J$) = 213 Chlor ($6Cl$) = 294,7 zweifach chromsaures Kalium ($K_2\,Cr_2\,O_7$).

Unter ganz denselben Bedingungen und mit demselben Apparate geschieht auch die Analyse von Mangansuperoxyd (s. § 51), Chlor- und Jodsäure (s. § 116 u. a.).

c) *Die Analyse niederer Oxydationsstufen*, die fähig sind durch Chlor in höhere Oxydationsstufen überzugehen, ist eine weitere Verallgemeinerung dieser Methode.

Wenn man die Menge des eingeleiteten Chlors kennt (indem man zweifach-chromsaures Kalium abwägt und die demselben entsprechende Menge Chlor berechnet) und wenn man die Menge des zurückbleibenden Chlors bestimmt (wiederum durch Fällen und Bestimmen des ausgefällten Jods) so entspricht die Differenz der Menge der früheren niederen Oxydationsstufe.

Beispiel: Analyse von Arsenigsäureanhydrid (s. § 100). Man wägt ungefähr 0,3 Gr. zweifachchromsaures Kalium ab (berechnet die durch dasselbe entwickelte Menge Chlor) und ebensoviel Arsenigsäureanhydrid. Der Versuch wird in demselben Apparate unter Anwendung derselben Manipulationen bewerkstelligt, wie bei der Analyse des zweifach chromsauren Kaliums beschrieben wurde. Nachdem man die Menge des ausgeschiedenen Jods bestimmt hat, berechnet man die demselben entsprechende Menge Chlor und erfährt durch Abziehen derselben von der Gesammtmenge des Chlors wie viel zur Oxydation der arsenigen Säure verbraucht wurde. Die Differenz des Chlors ist der arsenigen Säure proportional. Bei der Aufstellung der Proportion geht man von folgendem Verhältniss aus:

142 Chlor (4Cl) = 198 Arsenigsäureanhydrid (As_2O_3).

Eisenoxydul und -oxyd. Methode von Bunsen. Die Bestimmung des Eisenoxydules und -oxydes geschieht nach derselben Methode. Man bringt in den Apparat rauchende Salzsäure und ein Stück Marmor: nachdem man die Luft aus dem Apparate durch die Kohlensäure ausgetrieben, und den Pfropfen geöffnet hat, wirft man die abgewogene Menge der zu analysirenden Substanz und eine abgewogene Menge zweifach chromsaures Kalium hinein. Das weitere Verfahren ist wie oben. Das Deficit des Chlors entspricht der Menge des Eisenoxydes:

35,5 Chlor (Cl) = 72 Eisenoxydul (FeO).

IV. *Fällungsanalysen.*

§ 148. Die Fällungsanalysen sind auf die Bildung einer unlöslichen Verbindung aus zwei löslichen gegründet; der Moment des Endes der Reaction ist das Aufhören des Ausfallens oder in wenigen Fällen das Auftreten eines Niederschlages. In der Mehrzahl der Fälle wird der Moment des Endes der Fällung durch einen Indicator angezeigt. Obgleich dem Prinzipe nach diese Methode einer sehr grossen Verallgemeinerung fähig ist, so wird sie doch in der Praxis infolge der Schwierigkeit den Moment des Endes der Reac-

tion zu bestimmen, nur in wenigen Fällen angewendet. Nachdem wir auf die Bestimmung des Silbers in § 85, und auf die der Phosphorsäure in § 125 hingewiesen haben, betrachten wir nur die Bestimmung des Chlors und der Blausäure näher.

a) **Bestimmung des Chlors in Chlormetallen** (in Wasser löslichen). Das Princip dieser Methode wurde bereits in § 115. II angegeben; wir gehen direct zur Betrachtung der Manipulationen der Analyse über.

1. *Die Silberlösung* wird durch Lösen von 17 Gr. geschmolzenem salpetersaurem Silber in einem Liter Wasser dargestellt (wenn man nicht so viel braucht, nimmt man entsprechende Mengen: 8,5 Gr. auf 500 Ccm. Wasser u. s. w.). Der Titre dieser Lösung muss durch einen besonderen Versuch festgestellt werden.

2. *Die Bestimmung des Titres* geschieht mit Chlornatrium. Man glüht Chlornatrium vorsichtig (nicht bis zum Schmelzen) zerreibt es warm und bringt es zur Abwägung in eine mit einem Pfropfen verschliessbare Glasröhre. Man wägt 2—3 Proben von je 0,1—0,2 Grm. in Gläser (oder Porzellanschalen) ab, die Proben löst man in Wasser (20—30 Ccm.) und fügt zu jeder Lösung 3 Tropfen einer Lösung von neutralem chromsaurem Kalium. Man fügt nun die Silberlösung aus der Bürette unter Umrühren mit einem Glasstabe, hinzu. Der Moment des Endes der Reaction ist das Auftreten einer braunrothen Färbung des Niederschlages. Man muss sich bemühen, bei jeder Probe dieselbe Farbennüance des Niederschlages zu erhalten. Wenn die beiden letzten Versuche übereinstimmen, ist der Titre gestellt. Der Titre wird auf Silber oder direct auf Chlor berechnet. Nach folgenden Gewichtsverhältnissen stellt man die Proportion auf:

58,5 Chlornatrium = 35,5 Chlor = 108 Silber = 170 salpetersaures Silber.

Anmerkung. Die Methode des Zurücktitrirens mit Chlornatrium für den Fall, dass man etwas zu viel von der Silberlösung hinzugefügt hätte (wenn also die Färbung des Niederschlages sehr dunkel ist) ist vollkommen anwendbar. Man benutzt zum Zurücktitriren ein Zehntel-Chlornatriumlösung, die 5,85 Grm. Chlornatrium im Liter enthält. Der Titre dieser Lösung wird durch Abwägen von reinem Chlornatrium (s. weiter oben) und Lösen in einem Liter Wasser gestellt.

3. *Die Analyse.* Die Bestimmung des Chlors in Chlormetallen nach dieser Methode ist nur in neutraler Lösung möglich. Nachdem man eine Probe der Substanz (ungefähr 0,5 Grm.) abgewogen, in Wasser gelöst und zu 200 Ccm. verdünnt hat (wenn nöthig neutralisirt man mit Salpetersäure oder kohlensaurem Natrium), nimmt man Proben von 50 Ccm., färbt sie mit 3 Tropfen einer Lösung

von neutralem chromsauren Kalium und verfährt wie oben angegeben. Die Berechnung geschieht nach der Menge Ccm. der Silberlösung die zur Analyse verbraucht wurde.

Beispiele: Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium.

b. **Blausäure, Cyankalium.** Die volumetrische Bestimmung mit Hilfe einer Lösung von salpetersaurem Silber wurde in § 123 erklärt.

1. *Die Silberlösung* wird durch Lösen von reinem salpetersaurem Silber in einem Liter Wasser bereitet. Der Titre wird durch Berechnung gefunden; die beste Concentration der Lösung für die Analyse ist eine Zehntel-Silberlösung.

2. *Die Analyse. Cyankalium.* Man wägt ungefähr 0,3 Grm. von dem Salze ab, löst es in 100 Ccm. Wasser und nimmt mit einer Pipette je 25 Ccm. zur Analyse.

Blausäure. Wenn man eine Bestimmung von concentrirter Blausäure zu machen hat, wägt man 2—3 Grm. von derselben ab, sättigt sie mit Aetzkali, verdünnt auf 150 Ccm. Für jeden Versuch nimmt man 20—30 Ccm. In beiden Fällen ist, wenn man aus der Bürette die Silberlösung zufliessen lässt, das Auftreten einer, beim Schütteln nicht verschwindenden Trübung, der Moment des Endes der Reaction.

Die Berechnung geschieht nach der Reaction

$$2KCy + AgNO_3 = AgKCy_2 + KNO_3$$

170 salpetersaures Silber = 130,2 Cyankalium = 54 Cyanwasserstoff.

c. **Die Bestimmung des Silbers** nach der Methode von Volhard. Die Grundzüge dieser Methode wurden bereits in § 85 angegeben. Die bei dieser Analyse angewendeten Lösungen werden auf folgende Weise dargestellt:

1. *Rhodanammoniumlösung.* Man löst ungefähr 8 Grm. des Salzes in einem Liter Wasser. Wegen der Unreinheit des Salzes wird der Titre empirisch gefunden. Man wägt ca. 2 Grm. $AgNO_3$ ab und löst in einem Liter mit Salpetersäure angesäuertem Wasser. Der Titre der Silberlösung wird berechnet. Von dieser Lösung nimmt man 100—200 Ccm., fügt ungefähr 5 Ccm. einer schwefelsauren Eisenoxydlösung (die ungefähr 50 Grm. Eisenoxyd im Liter enthält) hinzu und lässt aus einer Bürette vorsichtig Rhodanammonium, bis die rosenrothe Farbe der Flüssigkeit beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, zufliessen. Wenn bei mehreren Versuchen übereinstimmende Resultate erhalten werden, berechnet man den Titre der Rhodanammoniumlösung. Derselbe wird bequem durch Milligramme Silber ausgedrückt.

2. *Die Analyse.* Man löst von Silber oder von einer Silbermünze ungefähr 0,5 Grm. in Salpetersäure, verdünnt zu 500 Ccm.

und titrirt wie angegeben. Die Gegenwart von Kupfer (selbst bis zu 70% der Legirung) beeinflusst die Genauigkeit des Versuches nicht.

Bestimmung der Halogene. In einer schwach salpetersauren Lösung können die Halogene nach der Methode von Volhard bestimmt werden. Der Versuch wird wie oben angegeben ausgeführt: es wird ein Ueberschuss einer titrirten Silberlösung zugegeben und mit der Rhodanammoniumlösung zurücktitrirt. Der Versuch ergibt somit die Menge des Silbers, welche sich mit dem Halogen verbunden hat.

Sechster Theil.

ANALYSE DER ORGANISCHEN VERBINDUNGEN.

Der Kohlenstoff besitzt die Eigenschaft, viele und verschiedenartige Verbindungen mit den Elementen einzugehen. Da die Kohlenstoffverbindungen bei weitem complicirtere und eigenthümlichere Formen bilden, so werden dieselben, ausser den einfachsten, um das Studium zu erleichtern, von den Verbindungen der anderen Elemente getrennt. Das Studium derselben heisst die organische Chemie, die Chemie der organischen oder der Kohlenstoffverbindungen.

In den organischen Verbindungen finden sich ausser Kohlenstoff vorzugsweise noch Wasserstoff und Sauerstoff; verhältnissmässig wenig organische Verbindungen enthalten ausser den genannten Elementen noch Stickstoff, noch weniger Verbindungen enthalten Phosphor und Schwefel. Die genannten Elemente bilden gewissermassen die Grundelemente der organischen Verbindungen: hierbei ist jedoch die Möglichkeit der Gegenwart aller anderen Elemente in den organischen Verbindungen nicht ausgeschlossen.

Die Elemente, die in die organischen Verbindungen eintreten, werden bei der Analyse als solche Verbindungen, wie in den vorhergehenden Abtheilungen beschrieben wurden, bestimmt. Der Kohlenstoff wird behufs Bestimmung in Kohlensäure, der Wasserstoff in Wasser, der Phosphor in Phosphorsäure übergeführt. Nur für den Sauerstoff sind die Wege zu dessen directer Bestimmung, ungeachtet der vielseitigen Versuche, ungenügend ausgearbeitet; der Sauerstoff wird immer aus der Differenz bestimmt. Wir machten uns schon mit den Formen, in denen die Elemente bestimmt werden, bekannt; bei der organischen Analyse muss man deshalb die Aufgabe lösen, die Elemente einer organischen Verbindung vollständig in diese constanten Verbindungen überzuführen und sie als solche zu wägen. Die Eigenthümlichkeit der organischen Verbindungen hat auch eigenthümliche Methoden der Analyse dieser Verbindungen zur Folge.

Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes.

§ 149. Die organischen Verbindungen besitzen characteristische Eigenschaften, die dieselben scharf von den Verbindungen der anderen Elemente unterscheiden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt ein grosser Theil der organischen Verbindungen: flüchtige Substanzen verbrennen ohne Rückstand (wenn sie keine Metalle enthalten); feste Substanzen werden beim Glühen auf dem Platinblech gewöhnlich zuerst verkohlt, und dann verbrennt die abgeschiedene Kohle. Wenn die Substanz Metalle enthält, so bleibt beim Verbrennen Asche zurück. Die angegebenen Merkmale sind gewöhnlich genügend und nur in seltenen Fällen ist zur Entdeckung des Kohlenstoffes in der zu analysirenden Substanz ein besonderer Versuch erforderlich. Die Substanz wird hierzu mit Kupferoxyd gemischt, in eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht und letztere mit einem Pfropfen, durch den ein Gasleitungsrohr geht, welches unter Barytwasser endigt, geschlossen. Wenn die Substanz Kohlenstoff enthält, so wird sie beim Glühen durch das Kupferoxyd oxydirt und die entstandene Kohlensäure erzeugt in dem Barytwasser einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Baryum.

Wie bereits angegeben, wird der Kohlenstoff bei seiner quantitativen Bestimmung in organischen Verbindungen in Kohlensäure, der Wasserstoff in Wasser übergeführt. Zur Ausführung dieser Operation wird die organische Substanz einer Oxydationsreaction bei hoher Temperatur mittelst eines eigenthümlichen Verfahrens unterworfen: der Kohlenstoff wird oxydirt und verbrennt zu Kohlensäure, der Wasserstoff verbrennt zu Wasser. Deshalb nennt man die Analyse einer organischen Verbindung eine Verbrennung. Zur Verbrennung benutzt man eine Substanz, die leicht Sauerstoff abgibt: Kupferoxyd oder chromsaures Blei; die Analyse vollführt man in Glas- (oder anderen) Röhren und die hierbei gebildete Kohlensäure und das Wasser sammelt man in besonderen Apparaten. Wir machen uns zuerst mit der Darstellung und Anwendung der Oxydationsmittel bekannt, betrachten hierauf die Apparate, die zur Ausführung der Analyse benutzt werden und erst dann gehen wir zum Studium der Manipulationen bei der Analyse über.

Die Oxydationsmittel. 1. *Kupferoxyd.* Das Kupferoxyd wird bei der Analyse in verschiedenen Formen angewendet; als lockeres, schuppiges und körniges Kupferoxyd. Das lockere Kupferoxyd wird vorzugsweise zur Verbrennung fester organischer Verbindungen benutzt, da dasselbe eine innige Mischung zulässt. Das schuppige

und gekörnte Kupferoxyd werden hauptsächlich bei der Analyse von Flüssigkeiten und auch zusammen mit dem pulverförmigen Kupferoxyd zur Analyse fester Verbindungen benutzt.

Darstellung des Kupferoxydes. Das pulverförmige Kupferoxyd wird durch Lösen von metallischem Kupfer in Salpetersäure in einer Porzellanschale, unter Erwärmen und Eindampfen zur Trockne erhalten. Wenn man Kupferhammerschlag anwendet, so rührt man denselben mit Salpetersäure zu einem Teige an und verdampft nach dem Aufschäumen vorsichtig zur Trockne. Die trockne Masse bringt man in beiden Fällen in einen hessischen Tiegel und glüht denselben in einem Heerdfeuer, bis das salpetersaure Kupfer vollständig zersetzt ist. Je nach dem Grade des Glühens erhält man das Kupferoxyd entweder als lockeres, leicht zerreibbares Pulver, oder, wenn das Glühen bei sehr hoher Temperatur stattfand, als ein einziges zusammengebackenes Stück. Nachdem man dasselbe in kleine Stücke zerschlagen und durch ein Sieb[1]) abgesiebt hat, erhält man das gekörnte Kupferoxyd. Schuppiges Kupferoxyd erhält man durch Glühen von Kupfer (Kupferspähne oder Kupferfeile) in einer Muffel und dann in einer Glasröhre im Sauerstoffstrome.

Es ist zu bemerken, dass das Kupferoxyd, besonders das pulverförmige, sehr hygroskopisch ist, man muss deshalb bei der Analyse auf das Austrocknen desselben besondere Sorgfalt verwenden; die Manipulationen werden später bei der Analyse selbst beschrieben werden.

Das Kupferoxyd wird, indem es den Kohlenstoff und den Wasserstoff einer organischen Verbindung verbrennt, zu metallischem Kupfer reducirt. Wenn man nach der Beendigung der Analyse Sauerstoff durchleitet, so wird das reducirte Kupfer wieder oxydirt und das gebildete Kupferoxyd kann direct wieder zu der nächsten Analyse benutzt werden. Wenn die Analyse ohne Sauerstoff hindurch zu leiten bewerstelligt wurde, so muss man das reducirte Kupfer mit Salpetersäure befeuchten und in einem Tiegel ausglühen. Die erstere Methode, das Glühen in der Röhre im Sauerstoffstrome ist bei weitem besser.

2. *Chromsaures Blei.* Die Anwendung des chromsauren Bleis ist dieselbe wie die des Kupferoxydes. Wegen seiner geringeren

[1]) Zum Absieben benutzt man Blechsiebe, deren Boden runde Oeffnungen hat. Mehrere solcher Siebe mit verschieden grossen Oeffnungen am Boden werden übereinander gestellt und mit einem Blechdeckel verschlossen. Beim Sieben erhält man Pulver (aus dem untersten, feinsten Siebe) und Körner verschiedener Grösse. Die Siebe werden bei der Analyse zur Darstellung von gleich grossen Körnern von Kupferoxyd, Chlorcalcium, Bimsstein u. s. w. benutzt.

Hygroskopicität wendet man es vorzugsweise da an, wo eine genauere Bestimmung des Wasserstoffes einer organischen Substanz gefordert wird. Schwefelverbindungen, sowie die Salze organischer Säuren, die Alkalien und alkalische Erdmetalle enthalten, können nicht mit Kupferoxyd verbrannt werden (s. weiter unten) und verbrennt man dieselben deshalb mit chromsaurem Blei. Die Verbrennung mit chromsaurem Blei ist, da dasselbe schmilzt, vollständiger als die Verbrennung mit Kupferoxyd (ohne Sauerstoff).

Darstellung des chromsauren Bleis. Bleizuckerlösung wird mit zweifach-chromsaurem Kalium gefällt, den Niederschlag wäscht man anfangs durch Decantation, dann filtrirt man durch Leinwand und wäscht auf derselben vollständig aus. Der getrocknete Niederschlag wird im Heerdfeuer [1]) in einem hessischen Tiegel in kleinen Portionen geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird auf eine Stein- (oder Eisen-)platte ausgegossen und nimmt beim Abkühlen eine stahlgraue Farbe an. Man zerreibt sie in einem Mörser zu Pulver. Das Pulver ist rothgelb oder rothbraun gefärbt. Zur Analyse benutzt man sehr oft chromsaures Blei, welches mit $^1/_{10}$ zweifach-chromsaurem Kalium zusammengeschmolzen worden ist, um es leichter schmelzbar zu machen.

Der Kohlenstoff und der Wasserstoff einer organischen Substanz wird durch den Sauerstoff der Chromsäure verbrannt. Mit ein und derselben Menge chromsaurem Bleis kann man zwei oder drei Analysen machen. Das benutzte chromsaure Blei macht man von Neuem für die Analyse tauglich, indem man es mit $^1/_{10}$ zweifach-chromsaurem Kalium zusammenschmilzt (wenn man es nicht schon vorher gethan hatte). Besser ist noch, das zu Pulver zerriebene chromsaure Blei mit Salpetersäure zu befeuchten, und nach dem Trocknen zu schmelzen.

§ 150. **Die Verbrennungsröhren.** Die Verbrennung geschieht in Glasröhren aus schwer schmelzbarem (böhmischen) Glase von 1—1,5 Centimeter Durchmesser. Die Länge der Röhre wechselt je nach der Art der Analyse; sie soll indessen nicht kürzer als 0,5 Meter sein. Die Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen. Da aber die Verbrennung gewöhnlich mit dem Durchleiten von Sauerstoff beendet wird, so muss man dem zugeschmolzenen Ende

[1]) Der Perrot'sche Gasofen ist für diesen Zweck sehr bequem. Das Schmelzen geschieht in demselben äusserst schnell. — Beim ersten Schmelzen läuft gewöhnlich ein Theil des geschmolzenen chromsauren Bleis durch die Wandungen des hessischen Tiegels. Wenn nach Beendigung der Operation, der Tiegel innerhalb des Heerdes abkühlt, bleibt derselbe ganz und bei neuem Schmelzen von chromsaurem Blei geht nichts mehr durch.

eine solche Form geben, dass man bequem einen Kautschukschlauch zum Einführen des Sauerstoffes aus dem Gasometer überstecken kann. Man nimmt ein Stück Röhre (welches gut gereinigt und getrocknet sein muss), verschmilzt die Ränder des einen Endes mit dem Gebläse, um bequemer einen Pfropfen in dasselbe stecken zu können und zieht das andere Ende zu einer dünnen Röhre aus, welche man schliesslich zwei Mal rechtwinklig umbiegt. Die erste Biegung macht man da, wo die enge Röhre in die weite übergeht, die zweite 1—3 Centimeter weiter davon entfernt und erhält so ein einem Bajonett ähnliches Röhrenende. Das ausgezogene Ende wird zugeschmolzen. Das Ende muss dünn im Glase sein, damit man es am Schlusse der Verbrennung leicht abbrechen kann. Bisweilen gibt man dem Ende nicht die eben beschriebene Form, sondern zieht die Röhre direct nach oben aus. Vor jeder Analyse muss die Röhre durch Erwärmen und Aussaugen gut getrocknet und dann erst mit dem Kupferoxyd gefüllt werden.

Die Verbrennungsöfen. *Der Gasofen* besteht aus einer Rinne, die ihrer ganzen Länge nach durch Gasbrenner erhitzt werden kann und auf welche bei der Analyse die Röhre, in der die Verbrennung vorgenommen wird, gelegt wird. Die Rinne besteht aus Eisen (in welchem Falle dieselbe mit einer Schicht gebrannter Magnesia gefüllt wird), oder aus Chamottemasse. Längs der Rinne werden auf beiden Seiten auf Unterlagen Kacheln gestellt; die Flamme erhitzt, indem sie von der inneren Oberfläche derselben zurückgeworfen wird, den oberen Theil der Röhre. Jeder Brenner des Ofens ist mit einer beweglichen Trommel versehen, um den Zutritt der Luft, wenn man eine kleine Flamme haben will, zu verringern. Alle Gasbrenner sind an einer besonderen cylindrischen Röhre, welche auf beiden Seiten vermittelst Kautschukschläuchen mit der Gasleitung verbunden wird [1]). Bei der Ausführung der Analyse stellt man den Ofen mit Hilfe eines Untersatzes etwas geneigt (nach den Absorptionsapparaten zu). In den Laboratorien benutzt man in der letzten Zeit gewöhnlich den Erlenmeyer'schen Ofen.

Der Kohlenofen von Liebig ist ein enger, langer Kasten aus Eisenblech, auf dessen Boden sich Stege zum Auflegen der Röhre und zwischen diesen Oeffnungen für den Luftzug befinden. Die vordere Wandung des Ofens ist mit einer runden Oeffnung versehen, durch welche das offene Ende der Verbrennungsröhre gesteckt wird, um mit den Absorptionsapparaten verbunden zu wer-

[1]) Da bei der Verbrennung eine grosse Menge Gas verbraucht wird, so müssen die die Gasleitung absperrenden Gashähne von grösserem Kaliber sein, als zu den gewöhnlichen Brennern nöthig ist.

den. Die Röhre wird mit glühenden Kohlen erhitzt. Da die Röhre allmählig von dem vorderen Ende nach hinten zu erhitzt wird, benutzt man, um einem vorzeitigem Erhitzen vorzubeugen, eiserne Schirme, welche auf die Glasröhre gestellt werden und womit man dieselbe von den glühenden Kohlen trennt. Von Zeit zu Zeit legt man frische Kohlen hinzu und beobachtet, dass die Oeffnungen für den Zug nicht durch Asche verstopft werden. Um stets glühende Kohlen zu haben, benutzt man ein eisernes Kohlenbecken mit Oeffnungen an der Seite und einem Rost am Boden. In demselben erhitzt man die Kohlen, nachdem man zur Verstärkung des Zuges eine conische Eisenröhre aufgesetzt hat.

§ 151. **Apparate zur Entwicklung und Trocknung des Sauerstoffes.** Man leitet am Ende der Verbrennung durch das glühende Rohr Sauerstoff, um die in der Verbrennungsröhre zurückbleibende Kohlensäure in die Absorptionsapparate zu drängen und auch, um die oft in der Röhre beim Verbrennen der Substanz zurückbleibenden Kohlentheilchen zu verbrennen und das reducirte Kupfer, wenn die Verbrennung mit Kupferoxyd vorgenommen wurde, wieder zu oxydiren.

Den Sauerstoff stellt man aus chlorsaurem Kalium, welches man vorher geschmolzen und zu Pulver zerrieben hat, dar (bisweilen fügt man demselben $^1/_{20}$ reines Mangansuperoxyd [1]) hinzu).

Man glüht dasselbe in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase. Ueber den Hals der Retorte schiebt man einen Kautschukschlauch, dessen Ende man in einen mit Wasser gefüllten Gasometer einsteckt. Wenn man die Retorte auf freiem Feuer erhitzt, so schmilzt das chlorsaure Kalium und entwickelt Sauerstoff. 100 Grm. des Salzes können bis 27 Liter Sauerstoff geben. Vor dem Gebrauche des Sauerstoffes muss derselbe von Feuchtigkeit und von zufälligen Beimischungen befreit werden (für die Analyse ist besonders die Kohlensäure schädlich).

Apparate zur Reinigung und Trocknung des Sauerstoffes. Der Sauerstoff wird in Röhren, die mit verschiedenen Substanzen angefüllt sind, getrocknet und gereinigt. Es ist bequem, wenn man U-förmige Röhren benutzt und dieselben auf einem besonderen Stativ

[1]) Bei Benutzung von Mangansuperoxyd zur Sauerstoffgewinnung muss man dasselbe so rein wie möglich nehmen; es enthält bisweilen Kohle, oft auch Schwefelantimon. Wenn das Mangansuperoxyd die genannten Substanzen enthält, findet bei der Sauerstoffbereitung unvermeidlich Explosion statt. Auch das chlorsaure Kalium muss vorher geprüft werden, denn manchmal entwickelt dasselbe beim Glühen auch Chlor. In diesem Falle muss man den Sauerstoff ehe man ihn in dem Gasometer auffängt durch Kalkmilch leiten.

befestigt. Der Sauerstoff geht, wenn er aus dem Gasometer entweicht, zuerst durch einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kaliapparat (oder irgend einem anderen Kugelapparat) und dann durch eine mit Bimsteinstücken gefüllte und mit Schwefelsäure durchtränkte (oder mit Glasstücken und Phosphorsäureanhydrid gefüllte) Röhre. Nach der Trocknung gelangt der Sauerstoff in die folgende, auf der einen Seite mit festem Aetzkali, auf der anderen mit Natronkalk gefüllte U-Röhre: hier wird er vollständig von der Kohlensäure befreit und gelangt nun in die Verbrennungsröhre.

Die Reinigungsapparate fertigt man auf folgende Weise. Wenn man eine U-förmige Röhre gebogen hat, bringt man in deren Biegung eine Kupferdrahtspirale, um zu verhindern, dass die Substanz, die man zur Reinigung anwenden will, sich in der Biegung der Röhre festsetzt und so den Durchgang des Gases erschwert. Ueber die Kupferspirale bringt man Pfropfen aus langfaserigem Asbest (man darf dieselben nicht fest machen) und schüttet auf dieselben in die beiden Schenkel die Substanz, bedeckt mit Asbestpfropfen und schliesst mit durchbohrten Kautschukpfropfen, in welche Röhrchen zum Eintritt und Austritt des Gases gesteckt sind, die beiden Schenkel. Bei einer Länge der Röhren von 0,5 Meter und einer Weite von 1,5—2 Centimeter, dient der Apparat, wenn man vor jeder Verbrennung die Schwefelsäure im Kugelapparat erneuerte, sehr lange (wenigstens für 20 und noch mehr Analysen). Den Bimsstein zerschlägt man in Stückchen, siebt dieselben ab, befeuchtet sie mit Schwefelsäure und glüht sie nach dem Waschen mit Wasser in einem hessischen Tiegel. In die Röhre bringt man sie, nachdem man sie entweder vorher mit Schwefelsäure durchtränkt hat oder aber, man giesst, wenn sie bereits in der Röhre sind, so viel als nöthig Schwefelsäure darauf; vor dem Einsetzen der Pfropfen muss man die Wandungen der Röhre gut abwischen. Der Natronkalk wird in Körnerform angewendet (die Darstellung desselben ist bei der Bestimmung des Stickstoffs beschrieben, s. weiter unten). Das Aetzkali wendet man in Form von Stängelchen an [1]).

Wenn während der Analyse Luft durch die Verbrennungsröhre geleitet werden muss (z. B. bei der Methode von Marchand, oder bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei) wird die Luft mit Hilfe desselben Apparates gereinigt und getrocknet.

§ 152. **Apparate zur Absorption des Wassers und der Kohlensäure.** *Das Chlorcalciumrohr.* Zur Absorption des bei der

[1]) Trockenapparate sehr bequemer Form sind von Glaser beschrieben worden; von demselben ist auch ein neuer Verbrennungsofen beschrieben worden. (Annal. d. Ch. u. Pharm., Suppl. VII. 213.)

Verbrennung einer organischen Substanz gebildeten Wassers benutzt man Chlorcalcium. Die Apparate, in denen sich das Chlorcalcium befindet, haben, wie schon in § 131 angegeben wurde, verschiedene Formen. Alle sind aus dünnwandigem Glase gefertigt, damit das Gewicht des Apparates möglichst gering ist. Das gerade Chlorcalciumrohr ist an dem einen Ende mit einer grösseren Kugel, an die ein dünnes Röhrchen mit einer kleinen Kugel angeschmolzen ist, versehen. In letzterer verdichtet sich das Wasser, welches bei der Verbrennung gebildet wird, so dass in das Chlorcalciumrohr selbst nur Wasserdämpfe gelangen, wodurch eine längere Benutzung der Röhre, ohne das Chlorcalcium zu erneuern, möglich ist. Das U-förmige Chlorcalciumrohr ist eine gekrümmte Röhre, bei welcher das kleine Röhrchen mit der Kugel rechtwinklig an den einen Schenkel angeschmolzen ist. Man benutzt auch U-Röhren, bei denen mit Hilfe eines Pfropfens das mit einer Kugel zur Aufnahme des Wassers versehene Röhrchen befestigt ist. Letztere Form ist deshalb bequem, weil man das kleine Röhrchen willkürlich lang machen kann, und je weiter das Kugelreservoir von dem Ofen entfernt ist, desto vollständiger verdichtet sich in ihm das Wasser und desto länger kann die Röhre ohne Erneuerung des Chlorcalciums dienen; bei Röhren dagegen von der ersteren Form befindet sich das Kugelreservoir an einem sehr kurzen Glasröhrchen und ist deshalb sehr nahe am Ofen. Wenn bei einer Analyse die Wasserbestimmung beendet ist, giesst man nach dem Wägen, indem man den Apparat neigt, das in der Kugel befindliche Wasser aus.

Das Chlorcalcium zum Füllen der Röhrchen stellt man durch Eindampfen einer durch Einwirkung von Salzsäure auf Marmor erhaltenen Lösung dar (Rückstände der Kohlensäurebereitung). Behufs Reinigung des Chlorcalciums behandelt man die Lösung mit geringen Mengen von Kalk, bis zum Auftreten der alkalischen Reaction. Nachdem man abfiltrirt und Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zugefügt hat, dampft man die Lösung auf freiem Feuer unter fortwährendem Umrühren zur Trockne. Die trockne weisse Masse zerkleinert man, siebt ab und verwendet Körner von ein und derselben Grösse. Beim Füllen der geraden Chlorcalciumröhren bedeckt man zuerst die von der kleinen Röhre nach der grossen Kugel führende Oeffnung mit einem Pfropfen von Watte, schüttet das gekörnte Chlorcalcium darauf, bedeckt es mit einem zweiten Wattenpfropf und verschliesst die Röhre mit einem Kork, durch den ein gerades Glasröhrchen zur Verbindung mit dem Kaliapparate geht. Bei Benutzung von U-förmigen Chlorcalciumröhren bringt man in die Krümmung eine Kupferdrahtspirale, auf diese Pfropfen aus Watte, schüttet Chlorcalcium auf, dann wieder Watte

und verschliesst den einen Schenkel mit einem Pfropfen, durch welchen das Röhrchen mit dem Kugelreservoir geht. Die Pfropfen werden mit Siegellak (oder leicht schmelzbarem Kitt) verklebt. Durch gelindes Saugen überzeugt man sich, dass die Luft leicht durch die Röhre hindurchgeht. Zur Ueberführung des sich stets beim Eindampfen des Chlorcalciums bildenden Aetzkalkes in kohlensauren Kalk leitet man durch das fertige Chlorcalciumrohr während 2—3 Stunden einen gut getrockneten Kohlensäurestrom, in dem man die Röhre von Zeit zu Zeit wägt. Ein constantes Gewicht der Röhre bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen, sagt die Beendigung der Operation an. Vor jeder Wägung saugt man vorsichtig Luft durch die Röhre, um die in ihr befindliche Kohlensäure zu entfernen. Nach dieser Manipulation ist die Röhre zum Gebrauch fertig. Um dem Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft vorzubeugen, schiebt man über die Enden der Röhrchen Kautschukkappen, die man aus Stückchen Kautschukschlauch, die auf der einen Seite durch ein Stück Glasstab verschlossen werden, fertigt. Zur Bequemlichkeit beim Wägen versieht man das Chlorcalciumrohr mit einem Drathe (am besten aus reinem Silber), an dem sich ein Oehr zum Aufhängen des Apparates an den Haken der Wagschale, befindet. Das Wägen geschieht ohne die Kautschukkappen.

Die Kaliapparate. Zur Absorption der Kohlensäure benutzt man gläserne Apparate, die mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali gefüllt werden. Man hat jetzt zwei Arten von Kaliapparaten in Gebrauch: den Liebig'schen und den Geissler'schen, welcher letztere eine Abänderung des ersteren ist.

Der Liebig'sche Kaliapparat und seine Anwendung. Der Apparat besteht aus 5 in einer Ebene liegenden Kugeln, die mit einander durch enge Röhren verbunden sind. Von den beiden oberen Kugeln, von denen die eine bedeutend grösser als die andere ist, gehen Glasröhrchen zur Verbindung des Kaliapparates auf der einen Seite mit dem Chlorcalciumrohr, auf der anderen mit dem Kalirohr, aus. Bei geneigter Stellung des mit Aetzkalilösung gefüllten Apparates, die man durch Unterlegen eines Korkes unter eine der unteren Kugeln erhält, muss die Kohlensäure durch die 4 Kugeln und die dünnen, mit Kalilauge gefüllten Röhren, hindurchgehen. Hierdurch wird bei verhältnissmässig geringer Menge von Aetzkali, und geringem Gewicht des ganzen Apparates, eine grosse Oberfläche zur Absorption der Kohlensäure erhalten. Die Ausgangsröhre des Kaliapparates wird mit einer kleinen Kugel, die mit einem dünnwandigen, an einem Ende ausgezogenen Röhrchen versehen ist, verbunden und in letzteres zwischen Asbestpfropfen, Stückchen von Aetzkali gebracht. Die Kaliröhre wird mit dem

Kaliapparate durch einen mit Siegellack verklebten Pfropfen verbunden. Das Kalirohr dient zur Absorption der aus der Aetzkalilösung bei schnellem Gasstrome möglicherweise entweichenden Wasserdämpfe. Oft bildet das Kalirohr auch eine U-förmige (oder andere) Röhre, welche direct mit dem Kaliapparate verbunden ist. Wenn der Kaliapparat nicht benutzt wird, verschliesst man denselben durch Kautschukhütchen, welche aber beim Wiegen abgenommen werden.

Zur Füllung des Kaliapparates verwendet man eine concentrirte Aetzkalilösung (1 Thl. festes Aetzkali auf 2 Thle. Wasser). Das Füllen geschieht durch vorsichtiges Einsaugen der Lösung mit Hilfe eines Kautschukschlauches, den man an das eine Ende des Kaliapparates befestigt, und indem man das andere Ende in die Aetzkalilösung taucht. Alle drei unteren Kugeln des Kaliapparates müssen vollständig gefüllt sein. Auf jeden Fall muss, wenn man den Apparat schräg hält (so wie er bei der Analyse steht) und Luft hindurchbläst, dieselbe in Form von Blasen durch die drei unteren Kugeln und die vierte hindurchgehen. In der letzteren, d. h. in der oberen kleineren Kugel darf die Lösung nicht mehr als die Hälfte derselben einnehmen. Nachdem man den Kaliapparat mit der Aetzkalilösung gefüllt hat, wischt man denselben von Aussen ab; mit Hilfe von zusammengerollten Stückchen Papier trocknet man auch die inneren Wandungen der Röhre, durch welche derselbe gefüllt wurde, aus. Zum Wägen befestigt man auch an den Kaliapparat, wie an das Chlorcalciumrohr, einen Draht mit Oehr. Wenn der Kaliapparat nicht gross ist, ist es besser vor jeder Analyse das Aetzkali zu erneuern; wenn man die Analyse mit einem verhältnissmässig grossen Kaliapparate ausführt, erneuert man die Lösung, wenn die Menge der absorbirten Kohlensäure ungefähr 1 Grm. beträgt.

Der Geissler'sche Kaliapparat ist eine unwesentliche Abänderung des Liebig'schen Apparates und besteht auch aus 5 Kugeln die durch dünne Röhren mit einander verbunden sind; der Apparat steht auf den 3 unteren Kugeln. Der Geissler'sche Kaliapparat wird ebenfalls mit einem Kalirohr versehen; die Füllung und die übrigen Manipulationen mit diesem Apparate werden grade so wie oben angegeben, bewerkstelligt.

Mulder hat zur Absorption der Kohlensäure eine mit Natronkalk gefüllte Röhre vorgeschlagen: man fertigt dieselbe wie in § 151 angegeben ist.

§ 153. **Das Abwägen.** Auch hier gilt das in § 137 bezüglich der Wahl der Substanz zur Analyse Gesagte, vollständig. Nur bei vollkommener Ueberzeugung von der Gleichmässigkeit der Sub-

stanz kann die Analyse derselben richtige Resultate ergeben. Bei festen Verbindungen ist die Gleichmässigkeit am besten an der krystallinischen Form und an dem constanten Schmelzpunkte zu erkennen. Bei Flüssigkeiten dient das constante specifische Gewicht und der Siedepunkt als Merkmal ihrer Reinheit. Wir können hier nicht näher auf die verschiedenen Fälle der Bestimmung der Gleichmässigkeit der organischen Verbindungen in einigen Ausnahmefällen eingehen.

Das Abwägen der festen Substanzen geschieht am besten in dünnwandigen, mit einem Korke verschliessbaren Glasröhren; wie bereits in § 137 angegeben wurde, ist es von Vortheil, das Gewicht der Röhre zu kennen, um mit dem Auge die zur Analyse nöthige Menge der Substanz abschätzen zu können. Die Menge der zur Analyse genommenen Substanz erfährt man durch zwei Wägungen: der gefüllten Röhre und der Röhre nach dem Wegnehmen der Substanz. Die Länge des Röhrchens hängt davon ab, wie die Substanz bei der Analyse gemischt wird (s. weiter unten). Wenn das Mischen in einem Mörser geschieht, kann man zum Abwägen ein kürzeres Röhrchen nehmen, als wenn die Substanz in dem Verbrennungsrohre selbst gemischt wird. In letzterem Falle muss das Röhrchen verhältnissmässig länger (z. B. 20—30 Centim. lang) sein, da es mit der Substanz so weit wie möglich in die Verbrennungsröhre hineingebracht werden muss.

Zum Abwägen von flüssigen Körpern benutzt man dünnwandige Glaskugeln: die Kugel wird aus einer dünnen Glasröhre geblasen und wird mit einem langen Halse versehen (die Kugel muss so gross sein, dass sie leicht in die Verbrennungsröhre hineingeht). Nachdem man zuerst die Kugel leer gewogen hat, füllt man sie mit der Substanz und wägt abermals: die Differenz beider Wägungen ist die zur Analyse genommene Substanz. Die Kugel wird auf folgende Weise gefüllt: man erwärmt die leere Kugel über der Lampe und hält das Ende des Halses in die Flüssigkeit; die Luft wird ausgedehnt und entweicht aus der Kugel. Nachdem man die Lampe weggenommen hat, steigt beim Abkühlen die Flüssigkeit in die Kugel; wenn nicht die genügende Menge der Flüssigkeit in die Kugel gelangte, erwärmt man noch einmal und verfährt wie oben angegeben. Wenn sich eine genügende Menge der Substanz in der Kugel befindet, nimmt man dieselbe aus der Flüssigkeit heraus, treibt durch vorsichtiges Erwärmen die in dem Halse befindliche Flüssigkeit in die Kugel und schliesst denselben durch Ausziehen. Man darf nicht vergessen, beim Wägen der gefüllten Kugel auch das durch das Ausziehen abgetrennte Stück des Halses mit auf die Wagschale zu legen. Bei der Beschreibung der Analyse selbst wird

angegeben, wie mit den Kugeln weiter verfahren wird. Die beschriebene Methode der Wägung von Flüssigkeiten ist in der Mehrzahl der Fälle anwendbar, d. h. für Flüssigkeiten die von 30° bis 200° sieden. Für Substanzen, die durch die Hitze leicht zersetzt werden, und auch für solche, die unter 30° sieden, wendet man denselben Apparat nur mit zwei Kugeln an: nachdem man denselben in die Flüssigkeit getaucht, erwärmt man die letzte Kugel, wodurch die Substanz in die andere nicht erwärmte Kugel tritt. Der kleine Apparat ist deshalb zur Analyse leichtflüssiger Verbindungen bequem, weil man die Kugel, welche erwärmt wurde, durch Befeuchten mit Aether, Eis u. s. w. stark abkühlen und auf diese Weise der Verflüchtigung vorbeugen kann. In die Kugeln bringt man bisweilen geringe Mengen von Kupferoxyd oder chromsaurem Blei. Bei leichtflüchtigen Substanzen schliesst man die Kugel nicht durch Ausziehen, sondern durch ein kleines Wachspfröpfchen. Bei ausserordentlich leichtflüchtigen Substanzen (0° bis 15°) wendet man eine Methode an, die bei der Beschreibung der Analyse angegeben wird. Flüssigkeiten, die höher als 250° sieden, oder überhaupt nichtflüchtig sind, wägt man in kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Röhren, ab.

Bei der Ausführung der Analyse in einer an beiden Enden offenen Röhre (Methode von Marchand) wird die Substanz in einem kleinen Platinschiffchen abgewogen, welches man dann in die Verbrennungsröhre hineinschiebt; die Fälle, wo diese Methode bequem anzuwenden ist, werden weiter unten angegeben.

Die abzuwägende Menge. Die Analyse der organischen Verbindungen ist, wie sie jetzt gehandhabt wird, eine der genauesten Methoden der Analyse. Die Verbrennung einer organischen Substanz geschieht bis auf eine ganz geringe Zahl von Ausnahmen, vollkommen; die Bestimmung der Verbrennungsproducte, des Wassers und der Kohlensäure durch Absorption ist ebenfalls vollkommen genau. Der Versuchsfehler ist bei einer Verbrennung mit Kupferoxyd für Kohlenstoff ungefähr —0,2 Procent, für Wasserstoff (infolge der Hygroskopicität des Kupferoxydes) ist der Fehler ungefähr + 0,2 Procent. Bei Verbrennungen mit chromsaurem Blei ist der Fehler für den Kohlenstoff derselbe, für den Wasserstoff ist er geringer und beträgt ungefähr + 0,1 Procent. Hieraus ergibt sich, dass man nur eine geringe Menge der Substanz abzuwägen braucht: von Substanzen mit mittlerem Kohlenstoffgehalt (z. B. 30%—40%) nimmt man ungefähr 0,3 Grm.; von Substanzen, die reicher an Kohlenstoff sind, sind 0,25 Grm. hinreichend. Bei geringerem Kohlenstoffgehalte, z. B. bei Substanzen die viele andere Elemente (Chlor, Stickstoff u. s. w.) enthalten, so wie bei Salzen organischer Säuren

wägt man ungefähr 0,4 Grm. ab, in einigen seltenen Fällen muss man schliesslich auch bis zu 0,5 Grm. nehmen.

Ausrechnung der Analysen. Bei der Analyse wird der Kohlenstoff der organischen Substanz in Kohlensäure übergeführt und als solche gewogen; der Wasserstoff als Wasser. Die Kohlensäure enthält in 44 Gewichtstheilen 12 Thle. Kohlenstoff, das Wasser in 18 Gewichtstheilen 2 Gew. Thle. Wasserstoff. Gesetzt, es wäre bei einer Analyse a organische Verbindung abgewogen worden; erhalten wurden b Wasser und c Kohlensäure:

In der Menge c Kohlensäure ist $c \times \frac{3}{11}$ Kohlenstoff

" " " b Wasser " $\frac{b}{9}$ Wasserstoff.

Oder in Procenten:

für Kohlenstoff $\frac{3 \cdot c}{11} \times \frac{100}{a}$

für Wasserstoff $\frac{b}{9} \times \frac{100}{a}$.

Ausführung der Analyse.

Verbrennung mit Kupferoxyd in einer an einem Ende geschlossenen Röhre.

Die Methode der Analyse, zu deren Beschreibung wir jetzt übergehen, ist nur bei Substanzen welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (und Phosphor) enthalten, möglich. Die Methode erfordert, wenn die Substanz Chlor, Brom, Jod, Stickstoff enthält, eine Abänderung, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden. Bei Schwefelverbindungen, ebenso bei Salzen organischer Säuren mit den Alkalien, oder alkalischen Erdmetallen kann sie nicht angewendet werden. Die anderen Salze, sowie diejenigen, bei deren Glühen ein Metalloxyd (oder Metall) und nicht kohlensaures Salz erhalten wird, werden nach dieser Methode analysirt.

Wir machen uns mit den Manipulationen der Analyse in der Reihenfolge bekannt, wie dieselbe bei der Analyse selbst erfolgt [1]).

[1]) Indem wir zur Beschreibung der Ausführung der Analyse übergehen, halten wir es nicht für überflüssig zu bemerken, dass bei der Analyse der organischen Verbindungen, unter Beibehaltung der allgemeinen Grundregeln, jeder Beobachter mehrere unwesentliche Abänderungen einführt; auf der anderen Seite bringt es auch die Gewohnheit,

Nachdem man eine Röhre, wie in § 150 angegeben, von ca. 60 Centim. Länge gefertigt hat, trocknet man dieselbe, nachdem man über das offene hintere Ende einen Kautschukschlauch gezogen hat, aus, indem man unter Erwärmen Luft hindurchsaugt. Wenn die Röhre trocken ist, zieht man das hintere Ende aus. Bis zur Analyse wird dieselbe durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen.

§ 154. **Trocknung des Kupferoxydes.** Wegen der Hygroskopicität des Kupferoxydes muss man dasselbe vor jeder Analyse frisch ausglühen.

Das beste, bequemste und einfachste Verfahren das Kupferoxyd zu glühen, besteht in folgendem. Man bringt das Kupferoxyd in eine Röhre, in der man es in dem Gasofen glüht. Die Röhre fertigt man aus schwerschmelzbarem Glase, und verengt das eine Ende durch gelindes Ausziehen zu einem Halse, um sie besser in das Verbrennungsrohr bringen zu können; das andere Ende der Röhre zieht man zu einer langen dünnen Röhre aus, welche während des Trocknens mit dem Trocken-Apparat durch den aus einem Gasometer Luft geblasen wird, verbunden wird. Nachdem man in den verengten Theil der Röhre einen kleinen Asbestpfropfen gebracht hat, füllt man das Kupferoxyd ein und klopft, in dem man die Röhre horizontal legt, über dem Kupferoxyd einen Kanal zum Abzug der Dämpfe und Gase. Nachdem man die so gefüllte Röhre in den Ofen gebracht und mit dem Gasometer verbunden hat, erhitzt man die Röhre von dem hinteren Ende (wo der Gasometer ist) nach dem vorderen bis zur dunkeln Rothgluth. Wenn die ganze Röhre 15 Minuten lang geglüht hat, schiebt man vorsichtig den Hals der Röhre aus dem Ofen heraus, verschliesst sie, sobald sie abgekühlt ist, mit einem Pfropfen und löscht die Lampen aus. Während des Abkühlens der Röhre gelangt in dieselbe nur die trockne Luft aus dem Gasometer. Man lässt jetzt soweit abkühlen, bis man die Röhre in der Hand halten kann, nimmt sie sodann aus dem Ofen und schmilzt das hintere Ende derselben zu. Zur Mischung mit der organischen Substanz verwendet man das Kupferoxyd stets warm[1]). Die beschriebene Methode ist besonders bequem, wenn man im Laboratorium 2 Gasöfen hat[2]).

die Analyse so und nicht anders zu machen, mit sich, dass einige Bequemlichkeiten übersehen werden. Wenn wir uns auch bemühen objectiv zu bleiben, so können wir uns doch nicht verbürgen, dass wir nicht zuerst die Methode der Analyse voranstellen, welche wir vorzugsweise selbst benutzen.

[1]) Das nicht gebrauchte Kupferoxyd wird in derselben Vorrathsröhre aufgehoben.

[2]) Mit einem Ofen ist es deshalb unbequem, weil, wenn man das Kupferoxyd getrocknet hat, man den Ofen während der Zeit, wo man alles

Wenn man diese Methode nicht anwenden kann, ist es am besten das Kupferoxyd in einem hessischen, mit einem Deckel verschlossenen Tiegel im Heerd oder in einem transportablen Kohlenofen zu glühen. Der Tiegel wird bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt, und das Kupferoxyd, wenn es noch heiss ist, in die Vorrathsröhre gebracht. Die Vorrathsröhre ist eine weite, an dem einem Ende zugeschmolzene und an dem anderen Ende zu einem Halse ausgezogene Röhre, um sie bequemer in die Verbrennungsröhre hineinbringen zu können. Man kann auch einen Ballon mit langem cylindrischem Halse nehmen, den man ebenfalls, um ihn besser in die Verbrennungsröhre hineinbringen zu können, etwas verengt. Nachdem man den Tiegel mit einer Zange herausgenommen und in der anderen Hand die mit einem Handtuche umwickelte Vorrathsröhre hält, schüttet man das heisse Kupferoxyd in letztere. Nach dem Füllen schliesst man, sobald sich der Hals etwas abgekühlt hat, denselben mit einem Pfropfen.

Bisweilen glüht man auch das Kupferoxyd in Tiegeln (aus Platin, Kupfer, Porzellan) über dem Gasbrenner, doch muss man hierzu einen besonderen Gasofen haben, um das Kupferoxyd genügend erhitzen zu können.

Die Operationen während des Glühens des Kupferoxydes. Da das Glühen des Kupferoxydes und das Abkühlen desselben, längere Zeit in Anspruch nehmen, kann man währenddem folgende Operationen vornehmen. Vor dem Beginn des Trocknens des Kupferoxydes trocknet man den Pfropfen, welcher die Verbrennungsröhre mit dem Chlorcalciumrohr verbinden soll. Der Pfropfen[1]) wird in einem Luftbade bei 100° getrocknet. Er muss besonders ausgesucht sein, darf keine Risse, namentlich nicht der Länge nach, haben und in die Durchbohrung desselben muss das Chlorcalciumrohr gut hineinpassen, wie er auch in das Verbrennungsrohr nur schwierig hineingeschoben werden darf. Ausserdem wägt man währenddem das Röhrchen mit der Substanz oder die vorher gefertigte Kugel, wenn die Substanz flüssig ist, ebenso auch den Kaliapparat und das Chlorcalciumrohr — nach dem Wägen bedeckt man dieselben mit dem Kautschukhütchen. Nach der Beendigung dieser

zur Verbrennung herrichtet, nicht genügend abkühlen kann, und weil man die gefüllte Verbrennungsröhre nicht in den noch warmen Ofen legen kann, da es alsdann unmöglich ist, den Apparat auf seine Dichtheit zu prüfen.

[1]) Es sind jetzt im Handel besonders gute, für die Analyse ausgesuchte Pfropfen zu haben. Mit schwarzen Kautschukpfropfen macht man auch Analysen: ich kann bezüglich ihrer Brauchbarkeit kein Urtheil fällen, da ich persönlich keine Versuche damit angestellt habe.

Operationen schreitet man zur Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyd.

§ 155. **Das Mischen.** *Feste Substanzen.* Das Mischen der festen Substanzen mit dem Kupferoxyd geschieht entweder in einem Mörser oder in der Röhre selbst mit Hilfe eines Drahtes. In einem Mörser kann man die Substanz mit dem Kupferoxyd besser als mit Hilfe eines Drahtes mischen; bei Substanzen, die schwer verbrennen, ist sie besonders anwendbar, aber wegen der längeren Dauer der Manipulationen zieht das Kupferoxyd eher Feuchtigkeit an (die Bestimmung des Wasserstoffes wird nicht so genau). Beim Mischen mit dem Drahte in der Röhre selbst, ist die Operation kürzer, aber die Mischung ist nicht so vollkommen. Man kann demzufolge bei jedem besonderem Falle die Methode wählen.

Im Mörser. Zum Mischen benutzt man glasirte Porzellanmörser, die vorher gelinde erwärmt werden. Nachdem man die getrocknete Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd ausgespült und dasselbe wieder weggeschüttet hat, füllt man in das hintere Ende der Röhre eine Schicht von circa 5—7 Centimeter Länge Kupferoxyd. Nachdem man die Röhre in ein Stativ vertical eingespannt hat, bringt man in das offene Ende ein kleines Trichterchen aus Kupfer, durch welches das Gemisch des Kupferoxydes und der organischen Substanz eingefüllt wird. Das Mischen im Mörser (den man vorher gleichfalls mit Kupferoxyd ausgespült hat), geschieht auf die Weise, dass man in den Mörser etwas Kupferoxyd schüttet und dann von der organischen Substanz zugibt (das Zufügen der Substanz aus dem Röhrchen, und das Schliessen desselben mit dem Pfropfen muss sehr vorsichtig geschehen, da die Röhre zur Bestimmung der Menge der zur Analyse genommenen Substanz wieder gewogen wird). Nachdem man mit dem Pistill schnell umgerührt hat, bringt man das Gemisch mit Hilfe eines Trichters in die Röhre. In den Mörser bringt man von Neuem Kupferoxyd, reibt mit dem Pistill und bringt es gleichfalls durch den Trichter in die Röhre. Das Nachspülen mit Kupferoxyd wiederholt man noch zwei Mal, indem man alle diese Operationen möglichst schnell ausführt [1]). Nachdem man hierauf den Trichter aus der Röhre entfernt hat, füllt man noch mit Kupferoxyd direct aus der Vorrathsröhre soweit voll, dass in derselben noch 5 Centimeter freier Raum bleibt, und bedeckt das Kupferoxyd mit einem frisch ausgeglühten Asbestpfropfen. Alsdann nimmt

[1]) Zum Mischen nimmt man so wenig Kupferoxyd, dass das Gemisch mit dem Nachgespülten in der Röhre 10—12 Centimeter einnimmt. Bei der Analyse explosiver Substanzen nimmt man dagegen zur Mischung viel Kupferoxyd, indem man dadurch die explosive Substanz verdünnt und somit die Analyse möglichst richtig macht.

man den getrockneten Pfropfen aus dem Luftbade, befestigt in demselben das gewogene Chlorcalciumrohr (das andere Ende desselben bleibt mit dem Kautschukhütchen verschlossen) und verschliesst mit dem Pfropfen die Verbrennungsröhre. Durch vorsichtiges Schütteln der so hergerichteten Röhre bringt man das in der Spitze befindliche Kupferoxyd in die Röhre selbst und nachdem man letztere horizontal gelegt hat, klopft man über dem Kupferoxyd einen Kanal für den Durchgang der Gase und Dämpfe. Nun bringt man die Röhre in den Verbrennungsofen. Nachdem man von dem Chlorcalciumrohre das Hütchen abgenommen hat, verbindet man mit Hilfe eines Stückchens Kautschukschlauch das Chlorcalciumrohr mit dem Kaliapparate und zwar so, dass die Röhren beider sich berühren. Nun verbindet man die Kautschukröhre mit Seidenfädchen, nimmt das Kautschuckhütchen des Kaliapparates ab und prüft ob der Apparat schliesst. Man lässt zu diesem Zwecke durch leichtes Erwärmen (mit einer Lampe oder einem Stück Kohle) der grossen Kugel des Kaliapparates oder durch Saugen mit Hilfe eines an der Kaliröhre befestigten Kautschukschlauches einige Luftblasen aus dem Apparate treten. Wenn der Liebig'sche Kaliapparat benutzt wird, hält man denselben während der Zeit des Versuches so, dass er auf den 3 unteren Kugeln steht. Wenn man mit dem Erwärmen oder mit dem Saugen aufhört, so darf das Niveau der Kalilauge in den oberen Kugeln des Kaliapparates nicht auf derselben Höhe bleiben: in der grösseren Kugel muss die Flüssigkeit höher als in der kleinern stehen. Wenn der Niveauunterschied einige Minuten der gleiche geblieben ist, ist dies ein Zeichen, dass der Apparat gut schliesst, und dass man mit dem Erhitzen der Röhre beginnen kann.

Das Mischen mit dem Drahte. Der Mischungsdraht wird aus Kupfer- oder Neusilberdraht von hinlänglicher Stärke (ungefähr 2 Mm. im Durchmesser) verfertigt und das Ende desselben spiralförmig zusammengedreht (ähnlich einem Korkzieher). Nachdem man die Verbrennungsröhre mit Kupferoxyd ausgespült hat, geschieht das Mischen in folgender Weise: zuerst bringt man eine ca. 10 Centimeter lange Schichte in die Röhre, hierauf bringt man die Substanz, indem man das Röhrchen mit derselben so weit wie möglich und ganz behutsam hineinschiebt (wir erinnern, dass man mit dem Röhrchen, da dasselbe wieder gewogen wird, sorgfältig verfahren muss), und bedeckt die Oberfläche der eingeschütteten Substanz mit einer grösseren Schicht von Kupferoxyd, indem man die Röhre, damit das Kupferoxyd die an den Wandungen hängenden Theilchen der Substanz abspült, dreht. Jetzt führt man den Draht ein und lässt durch vorsichtiges Drehen von rechts nach links den Draht

in die Schichten der Substanz und des Kupferoxydes eindringen. Hierauf bewirkt man durch schnelles Drehen von links nach rechts und Zurück- und Vorziehen die Mischung, bis mit dem Auge keine Theilchen der Substanz mehr wahrgenommen werden können (dann nimmt man an, dass die Substanz gut gemischt ist). Nach dem Mischen zieht man den Draht vorsichtig heraus und führt denselben nochmals, indem man eine frische Schicht Kupferoxyd aufgeschüttet hat, durch dieselbe, um ihn darin abzuspülen. Nachdem man den Draht herausgenommen hat, füllt man die Röhre mit Kupferoxyd an und verfährt wie vorhergehend (man schliesst die Verbrennungsröhre mit dem Chlorcalciumrohr, klopft einem Kanal u. s. w.). Wenn man die Mischung mit pulverförmigen Kupferoxyd bewerkstelligt, füllt man die Röhre bisweilen mit gekörntem Kupferoxyd voll.

Flüssigkeiten. In die mit Kupferoxyd ausgespülte Röhre bringt man eine 5—10 Centim. lange Schicht von Kupferoxyd und bringt auf diese die Kugel (den Hals nach oben). Die Kugel wird je nach dem Grade der Flüchtigkeit der zu analysirenden Substanz geöffnet. In der Mehrzahl der Fälle (bei Substanzen die zwischen 50⁰ und 150⁰ sieden) bringt man die Kugel, nachdem man auf den Hals derselben mit einer Feile einen Strich gemacht hat, in die Röhre und bricht durch vorsichtiges Drücken mit dem Finger gegen die Wandungen der Röhre das Ende des Halses ab — in die Röhre kommt sowohl die Kugel als auch das abgebrochene Ende. Bei sehr leichtflüchtigen Substanzen bringt man die mit Wachs verklebte Kugel verschlossen in die Röhre, beim Erwärmen schmilzt das Wachs und gestattet den Dämpfen freien Austritt.[1]) Bei Substanzen, die höher als 150⁰ sieden, kann man auf die Kupferoxydschicht in der Röhre ein Stückchen Glasstab legen und zerbricht an demselben die Kugel, indem man dieselbe mit Gewalt in die Röhre wirft. — Allemal, wenn man die Kugel mit der Flüssigkeit eingebracht hat, füllt man die Röhre schnell mit (gekörntem) Kupferoxyd und verfährt wie oben angegeben.

§ 156. *Das Erhitzen der Röhre.* Wenn man geprüft hat, ob der Apparat schliesst (s. § 155), schreitet man zu dem Erhitzen der Röhre und beginnt mit demselben am vorderen Ende. Wenn die Verbrennung mit dem Liebig'schen Kaliapparate vorgenommen wird, legt man unter die untere Kugel, welche der kleinen oberen entspricht, einen Pfropfen, wodurch der Apparat eine schräge Lage erhält. Man fängt mit einem oder zwei Brennern zu erhitzen an und

[1]) Bei der Beschreibung der Analyse in einer offenen Röhre wird noch von der Analyse sehr leicht flüchtiger Flüssigkeiten gesprochen werden.

gibt anfangs kleine Flamme. Bei gutem Verschluss des Apparates tritt sofort nach dem Beginn des Erwärmens in dem Kaliapparate ein Niveauunterschied der Flüssigkeit ein. Man fährt fort die Röhre sehr vorsichtig von dem vorderen nach dem hinteren Ende zu erhitzen (bei schnellem Erhitzen kann die Röhre springen) und bedeckt den erhitzten Theil der Röhre mit Kacheln. Wenn der vordere Theil bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, aber das Gemisch der Substanz mit dem Kupferoxyd noch kalt ist, öffnet man die Brenner unter dem hinteren Ende der Röhre, nähert sich gleichzeitig vorsichtig der Substanz und bedeckt mit den Kacheln. Jetzt beginnt die eigentliche Verbrennung: Den Gang der Verbrennung verfolgt man an der Schnelligkeit mit der die Gasblasen durch den Kaliapparat hindurchgehen. So lange die auftretenden Gasblasen gezählt werden können, geht die Verbrennung richtig, wenn dagegen die Gasblasen so schnell kommen, dass sie nicht mehr gezählt werden können, ist dies ein Zeichen, dass man zu sehr erhitzt. Dann kühlt man die Stelle der Röhre, wo sich die Substanz befindet, ab, in dem man die Kacheln aufdeckt oder sogar die Brenner kleiner dreht. Wenn der Gang der Analyse wieder normal ist, deckt man die Kacheln wieder zu. Während der Verbrennung muss man Acht geben, dass sich in der Röhre um den Pfropfen herum nicht Wasser verdichtet und entfernt, wenn dies der Fall, dasselbe durch Erwärmen mit einem Brenner. Nach und nach glüht die ganze Röhre, die Zahl der Blasen, die durch den Kaliapparat gehen, verringert sich und hört bald ganz auf. Jetzt muss man den Kaliapparat aufmerksam beobachten: am Ende der Verbrennung ist alle Luft verdrängt, die Verbrennungsröhre mit Kohlensäure gefüllt, und das Aetzkali kann, indem es die Kohlensäure absorbirt, in die obere Kugel, ja sogar in das Chlorcalciumrohr zurücksteigen. Wenn man mit dem Liebig'schen Kaliapparat arbeitet, verhindert man dies sehr einfach dadurch, dass man den untergelegten Pfropfen wegnimmt und unter die der grossen oberen Kugel entsprechende untere Kugel legt. Hierdurch ist der äusseren Luft die Möglickeit gegeben, in den Apparat zu treten und man kann deshalb das Feuer unter dem hinteren Ende der Röhre, nachdem man die Kacheln weggenommen, behutsam auslöschen. Wenn die Spitze genügend abgekühlt ist, schiebt man über dieselbe einen Kautschukschlauch, welcher den Sauerstoff einleitet und zerbricht die Spitze mit einer Zange oder mit den Fingern. Sobald man mit dem Einleiten von Sauerstoff beginnt, gibt man dem Kaliapparat wieder die Lage die er während der Verbrennung hatte. Wenn man mit dem Geissler'schen Kaliapparate arbeitet und wenn die grosse Kugel, deren Inhalt grösser als der der unteren Kugeln zusammen sein muss (bei

der Anschaffung des Apparates ist darauf Obacht zu nehmen) gefüllt ist, geht am Ende der Verbrennung die Luft ohne Veränderung der Stellung des Apparates hindurch; wenn dagegen die grosse Kugel zu klein ist, muss man sobald als möglich mit dem Einleiten von Sauerstoff beginnen, damit das Aetzkali nicht in das Chlorcalciumrohr gelangt. Der Sauerstoff drängt in die Absorptionsapparate alle Kohlensäure, die sich noch in der Röhre befindet. Man hört mit dem Einleiten des Sauerstoffes auf, wenn derselbe aus der Kaliröhre entweicht, was man, wenn man einen glimmenden Spahn vor dieselbe hält, sehr leicht erkennt.

Wenn man zur Erhitzung der Röhre einen Kohlenofen benutzt, stellt man den Schirm in einiger Entfernung von dem Anfang des Ofens und umgibt die Röhre fortwährend innerhalb dieses Raumes von oben und unten mit Kohlen. Sobald die Röhre vollkommen glüht, rückt man den Schirm etwas zurück und umgibt die Röhre wieder mit glühenden Kohlen. Wenn ein genügender Theil der Röhre erhitzt ist schreitet man, wie im vorhergehenden Falle, zur Erhitzung des hinteren Endes der Röhre, nachdem man zuvor auch dort einen Schirm aufgestellt hat. Hierauf rückt man beständig von beiden Enden zu der Stelle vorwärts wo die Substanz liegt. Während der Verbrennung beachtet man, dass sich die unteren Oeffnungen für den Zug nicht mit Asche verstopfen, wirft frische glühende Kohlen hinzu und unterstüzt, wenn nöthig mit einem Blasebalge oder anders die Erhitzung. Die Beobachtung des Ganges der Analyse, die Merkmale des Endes derselben, das Einleiten von Sauerstoff u. s. w. geschieht genau so, wie bei der Verbrennung in einem Gasofen angegeben ist.

Nach der Beendigung der Analyse nimmt man die Absorptionsapparate vorsichtig auseinander, wischt sie ab, saugt, um den in ihnen befindlichen Sauerstoff zu verdrängen, Luft hindurch, und bringt sie mit den Kautschukhütchen bedeckt in das Zimmer, wo sie gewogen werden sollen. Wenn die Apparate die Temperatur der Waage angenommen haben, was nach ca. $^1/_4$ Stunde der Fall ist, wägt man sie (nachdem man die Kautschukhütchen abgenommen hat).

Verbrennung mit chromsaurem Blei in einer an einem Ende geschlossenen Röhre.

§ 157. Die Vorzüge der Benutzung des chromsauren Bleis bei der Analyse, an Stelle des Kupferoxydes, wurden bereits angegeben: die geringere Hygroskopicität dieser Substanz macht die Trocknung leicht und damit zusammen andererseits die Bestimmung des Wassers genauer. In folgenden Fällen muss man seine Zuflucht zu der Ver-

brennung mit chromsaurem Blei nehmen, da mit Kupferoxyd keine genauen Resultate zu erhalten sind. Wenn man Schwefelverbindungen mit Kupferoxyd verbrennt, so wird der Schwefel zu schwefliger Säure oxydirt, und diese wird sowohl in dem Chlorcalciumrohr als auch in dem Kaliapparate zurückgehalten, und macht die Wasserstoff- und Kohlenstoffbestimmung falsch. Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gibt der Schwefel dagegen schwefelsaures Blei, welches bei hoher Temperatur beständig ist. Ein anderer Fall, wo die Verbrennung mit chromsaurem Blei nothwendig ist, ist die Analyse der Salze organischer Säuren mit den Alkalien und alkalischen Erden. Die Unmöglichkeit der Anwendung des Kupferoxydes in diesem Falle kommt daher, dass bei der Verbrennung sich kohlensaure Salze der Metalle, die zum Theil feuerbeständig sind oder doch bei der Temperatur, bei der die Verbrennung stattfindet, nicht zersetzt werden, bilden. Bei der Verbrennung dieser Substanzen mit chromsaurem Blei fügt man $^1/_{10}$ des Gewichtes zweifach chromsaures Kalium hinzu, bei der Verbrennung verdrängt alsdann die Chromsäure die Kohlensäure vollständig [1]. Ausnahmsweise wendet man auch bei Verbrennungen Kupferoxyd und chromsaures Blei gleichzeitig an und zwar bei Substanzen die sehr schwer verbrennen. In einem solchen Falle mischt man die Substanz mit chromsaurem Blei und füllt das vordere Ende der Röhre mit Kupferoxyd (am besten mit gekörntem).

Die Länge und Form der Röhren bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei ist dieselbe wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd.

Trocknung des chromsauren Bleis. Das zu einem feinen Pulver zerriebene chromsaure Blei bringt man in eine Porzellan- oder Eisenschale, erhitzt es $^1/_4$ Stunde lang über der Gaslampe und rührt fortwährend mit einem Glasstabe um. Das gelbe Pulver wird beim Erhitzen immer dunkler und wenn die ganze Masse gleichmässig kaffeebraun gefärbt ist, unterbricht man das Erhitzen und stellt die Schale zum Abkühlen unter eine Glocke mit Schwefelsäure. Zum Mischen verwendet man das chromsaure Blei kaum warm.

Während des Abkühlens des chromsauren Bleis wägt man die Apparate; das Ausspülen der Röhre, das Mischen mit der Substanz, der Versuch ob der Apparat schliesst u. s. w. geschieht genau so wie in den vorhergehenden §§ beschrieben wurde. Beim Erhitzen

[1]) Die Verbrennung der genannten Salze geschieht jetzt bisweilen auch mit Kupferoxyd: in diesem Falle rechnet man, nachdem man den Kaliapparat gewogen hat, zu der Menge der erhaltenen Kohlensäure die Menge der nach der Berechnung bei dem Metall zurückbleibenden Kohlensäure hinzu. Dieser Weg ist indessen weniger genau, als die Verbrennung mit chromsaurem Blei.

der Röhre muss man die Vorsichtsmassregel beobachten, anfangs nicht zu stark zu glühen. Während der Analyse darf das chromsaure Blei nicht schmelzen (sonst wird die Oberfläche zur Oxydation der nicht vollständig zersetzten Verbrennungsproducte kleiner und die Verbrennung weniger vollständig [1]).

Gegen das Ende der Analyse erhitzt man dagegen stark, so dass das chromsaure Blei schmilzt und vollendet dann die Verbrennung. Bei der Verbrennung von Salzen muss man ausserdem berücksichtigen, dass die letzten Theile Kohlensäure langsam abgeschieden werden, man muss geduldig abwarten. Bei einer vollständigen Verbrennung ist die Anwendung des Sauerstoffs am Ende der Analyse überflüssig, er drängt blos die in der Röhre befindliche Kohlensäure in die Absorptionsapparate.

Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in Substanzen, die Stickstoff oder Halogene enthalten.

§ 158. Die Gegenwart von Halogenen oder von Stickstoff in der zu analysirenden Substanz, verlangt bei der Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes eine kleine Abänderung der Methode der Analyse. Bei der Verbrennung der Halogenverbindungen werden die Halogene zum Theil als solche abgeschieden, was aber deshalb unzuverlässig ist, weil dadurch ein Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffes und Kohlenstoffes bedingt wird. Bei der Analyse der stickstoffhaltigen Verbindungen erhält man Stickstoffoxyd, welches, indem es im Kaliapparate absorbirt wird, einen Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffes bedingt. Man beugt diesem Fehler durch Benutzung von metallischem Kupfer vor: die Halogene werden durch dasselbe zurückgehalten, indem Kupferhalogenverbindungen gebildet werden; Stickstoffoxyd wird durch das glühende Kupfer vollständig zersetzt — es wird Kupferoxyd und Stickstoff gebildet. Das metallische Kupfer wird vorzugsweise in Form von Kupferpfropfen angewendet.

Darstellung der Kupferpfropfen. Die Pfropfen werden aus reinem blanken Kupfer bereitet. Früher nahm man gewöhnlich Kupferspähne dazu, jetzt sind im Handel Netze aus Kupfer zu haben, die zur Darstellung der Kupferpfropfen besonders bequem sind. Man

[2]) Auf diesen Punkt muss man auch deshalb sein Augenmerk lenken, weil, wenn das chromsaure Blei einmal geschmolzen ist, und man die Temperatur verringern will, die Röhre fast stets springt und die Analyse verloren ist. Bei der Erlernung der Analyse ist es deshalb besser, die Verbrennung mit reinem, schwer schmelzbaren, chromsaurem Blei zu bewerkstelligen und nicht ein Gemisch mit chromsaurem Ka-Kalium zu verwenden.

schneidet einen langen, ungefähr 2—3 Cm. breiten Streifen und rollt denselben auf einem Röhrchen eng zusammen. Die Dicke desselben muss im Verhältniss zu dem inneren Durchmesser der Verbrennungsröhre stehen: der Kupferpfropfen muss den inneren Durchmesser der Röhre ganz ausfüllen. Wenn man den Pfropfen gemacht hat, glüht man ihn (der aus Kupferdrahtnetz gefertigte Pfropfen enthält stets Fett), um die Oberfläche desselben zu reinigen. Die hierdurch an der Oberfläche oxydirten Pfropfen werden in einer an beiden Enden offenen Glasröhre mit Wasserstoff reducirt; das eine Ende verengt man etwas, das andere verbindet man mit Hilfe eines Pfropfens und einer Röhre mit einem Wasserstoffapparat[1]). Die Röhre mit den Pfropfen legt man in einen Verbrennungsofen. Wenn die Röhre mit Wasserstoff gefüllt ist (nach 10—15 Minuten), fängt man an dieselbe von dem Ende aus zu erhitzen, schliesslich glüht man unter fortwährendem Wasserstoffdurchleiten die ganze Röhre. Wenn die Pfropfen reducirt sind, was man sehr gut sehen kann, hört man mit der Erhitzung allmählig auf und lässt im Wasserstoffstrome erkalten. Die Pfropfen werden in einer Büchse mit eingeschliffenem Glasstöpsel aufgehoben. Jeder Pfropfen kann nur ein Mal benutzt und muss dann wieder reducirt werden[2]).

An Stelle der Kupferpfropfen kann man auch ebenso gut und ebenso bequem metallisches Kupfer, welches durch Reduction von gekörntem Kupferoxyd bereitet wurde, anwenden. Die Reduction und Aufbewahrung ist hier dieselbe wie oben angegeben.

Bei der Analyse organischer Verbindungen, die Halogene oder Stickstoff enthalten, nimmt man eine Röhre von 60—70 Cm. Länge. Man richtet dieselbe gerade so, wie früher angegeben wurde, her, nur mit dem Unterschiede, dass, wenn man die Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyde gemacht, man in die Röhre noch so viel Kupferoxyd einschüttet, dass 10 Ccm. freier Raum bleiben, in welchen die Kupferpfropfen, welche kurz vor der Analyse bei 100° getrocknet wurden, gebracht werden. Der Gang der Analyse ändert sich gar nicht: man muss nur Obacht geben, dass während der Verbrennung die Kupferpfropfen stets glühend sind. Am Ende der Verbrennung, wenn man mit dem Sauerstoffeinleiten beginnt, schliesst

[1]) Zur Wasserstoffentwicklung nimmt man Zink und verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. SH_2O_4 und 5 Thl. Wasser). Der Wasserstoff wird zunächst in einer mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Wulff'schen Flasche getrocknet und geht dann direct in die Reductionsröhre.

[2]) Da die durch Wasserstoff reducirten Kupferpfropfen stets Spuren von occludirtem Wasserstoff enthalten, ist es bei genauen Bestimmungen des Wasserstoffes in den organischen Verbindungen besser, die Kupferpfropfen durch Glühen in Ameisensäuredämpfen zu reduciren.

man die unter den Kupferpfropfen befindlichen Brenner und öffnet die Kacheln, damit sich, für den Fall, dass man eine Halogenverbindung verbrennt, die gebildeten Halogenverbindungen des Kupfers oder im Allgemeinen die Kupferpfropfen nicht unnützerweise oxydiren (dadurch werden sie bald untauglich)[1].

Verbrennung in einer an beiden Enden offenen Röhre.

§ 159. Die Verbrennung in einer offenen Röhre, die Methode nach Marchand, wird angewendet, wenn Analysen von nichtflüchtigen organischen Substanzen, z. B. Fett, Wachs oder Steinkohlen gemacht werden sollen. Nach dieser Methode werden auch bisweilen (wenn man wenig Substanz hat) die Salze organischer Säuren analysirt: man kann dabei mit einer Analyse ausser dem Kohlenstoff und Wasserstoff auch das Metall bestimmen. Wir führen hier auch die Modificirung der Methode an, wie man dieselbe bei der Analyse sehr leicht flüchtiger Flüssigkeiten anwendet. Die Methode von Marchand kann nicht allgemein angewendet werden, weil bei leicht flüchtigen oder leicht überdestillirenden Substanzen man Verlusten nicht vorbeugen kann. (Die Ursache wird weiter unten erörtert).

Die Verbrennung geschieht mit Kupferoxyd oder chromsaurem Blei und demgemäss haben alle bezüglich der Analyse verschiedener Verbindungen gemachten Angaben auch hier Gültigkeit. Zur Ausführung der Analyse sind zwei Gasometer nothwendig: einer mit Luft, einer mit Sauerstoff. Die Luft wird während der ganzen Analyse, der Sauerstoff wie bei den vorhergehenden Methoden nur am Ende der Verbrennung durchgeleitet. Die Luft und der Sauerstoff werden nach vorherigem Trocknen eingeleitet. Zur Trocknung braucht man nur einen Apparat: die Kautschukröhre desselben verbindet man mit einer T-Röhre und mit Hilfe von an die beiden Enden befestigten Kautschukschläuchen bewerkstelligt man die Verbindung mit den beiden Gasometern.

Gang der Verbrennung. Man nimmt eine Röhre von 60 bis 70 Cm. Länge und verschmilzt die beiden Enden. 5 Cm. von dem einen Ende bringt man einen Asbestpfropfen, schüttet eine 40 Cm. lange Schicht von Kupferoxyd (am besten gekörntem) darauf und verschliesst wieder mit einem Asbestpfropfen (bei Halogen- und stickstoffhaltigen Verbindungen wendet man Kupferpfropfen an). Die

[1]) Es ist vorgeschlagen worden, bei der Analyse von Halogenverbindungen die Kupferpfropfen durch silberne zu ersetzen: letztere werden aus Silberdrähten, die man über Röhrchen wickelt und welche dann herausgezogen werden, dargestellt; man wendet auch Silber an, welches durch Reduction von Chlorsilber mit Zink erhalten wird.

Analyse beginnt mit der Trocknung des Kupferoxydes. Die vorgerichtete Röhre legt man in den Verbrennungsofen und verbindet sie mit Hilfe von Pfropfen, durch welche Glasröhren gehen, mit dem Luft enthaltenden Gasometer. Nachdem man den Theil der Röhre, wo das Kupferoxyd liegt, vorsichtig erwärmt hat, leitet man trockne Luft ein (während dieser Zeit kann man die Absorptionsapparate wägen). Wenn das Kupferoxyd gut getrocknet und die Verbindung mit dem Gasometer unterbrochen worden ist, befestigt man an dem vorderen Ende die Absorptionsapparate und schiebt am hinteren Ende mit Hilfe eines Glasstabes ein Platin- oder Porzellanschiffchen mit der Substanz bis fast zu dem Asbestpfropfen in die Röhre hinein. Hinter das Schiffchen, in das Ende der Röhre, bringt man einen oder zwei oxydirte Kupferpfropfen. Hierauf stellt man die Verbindung mit dem Gasometer wieder her, probirt, ob der Apparat schliesst und leitet einen schwachen Luftstrom ein. Wenn der ganze vordere Theil der Röhre glühend ist, erwärmt man das hintere Ende und geht allmählig zur Erhitzung des Schiffchens über. Das Erhitzen muss sehr vorsichtig geschehen, der Gang der Analyse wird wie bei den vorhergehenden Fällen, durch die in den Kaliapparat eintretenden Blasen beobachtet. Wenn in dem Schiffchen keine Substanz mehr vorhanden ist (wenn dieselbe vollständig verflüchtigt ist) oder wenn im Luftstrome unverbrennliche Kohlentheilchen bleiben, unterbricht man das Luftdurchleiten und ersetzt dasselbe durch Sauerstoff. Wenn aus den Absorptionsapparaten Sauerstoff entweicht, ist die Analyse beendet.

Wenn ein Metallsalz verbrannt wurde, erfährt man durch Wägen der Absorptionsapparate und des Schiffchens die Menge des Kohlenstoffes, Wasserstoffes und des Metalles, die in dem Salze enthalten waren (je nach den Salzen bleibt in dem Schiffchen ein kohlensaures Salz, Metalloxyd oder Metall).

Die beschriebene Methode ist augenscheinlich sehr bequem, da, wenn eine Verbrennung beendet, alles wieder zu der nächsten Verbrennung fertig ist (wenn man andere Absorptionsapparate hat). Nichts destoweniger benutzt man diese Methode selten, da einerseits der Gasstrom in den Absorptionsapparaten verhältnissmässig sehr schnell geht (es verflüchtigen sich sogar Wasserdämpfe aus dem Kaliapparate und können nicht in der Kaliröhre absorbirt werden — Verlust), und andererseits der Luft- oder Sauerstoffstrom durch die Röhre nicht schnell genug hindurchstreicht, um zu verhindern, dass bei flüchtigen oder destillirbaren Substanzen, Theile derselben in das den Gasometern nahe gelegene Ende der Röhre gelangen und sich der Verbrennung entziehen (wodurch wieder Verlust bedingt wird). Trotzdem ist doch die Methode in den zu Anfang angegebenen Fällen anwendbar.

Cloëz hat vorgeschlagen, bei dieser Methode die Glasröhre durch eine Eisenröhre zu ersetzen und hat einige Veränderungen in den Manipulationen angebracht. Wir verweisen bezüglich des Näheren der Methode von Cloëz auf die Originalabhandlung (Annales de Chimie et de Pharmacie. T. 68, p. 394), oder auf das Handbuch von Fresenius (F., Quantitative Analyse. 6. Aufl., Bd. II. p. 33).

Es erübrigt uns nur noch, die Abänderungen der Methode bei der Analyse sehr leicht flüchtiger Substanzen zu erwähnen. Die Verbrennungsröhre wird wie bei der Analyse, nach der Methode von Marchand vorgerichtet. Die Substanz für die Analyse wird in eine dünnwandige U-Röhre gebracht; die Enden der Röhre werden rechtwinklig umgebogen. Die Wägungen der leeren und der mit der Substanz gefüllten Röhre (wobei die Enden zugeschmolzen werden), geben das Gewicht der zur Analyse genommenen Substanz. Die Röhre wird nun mit Hilfe eines Pfropfens (oder eines Stückes Kautschukschlauch) in der Verbrennungsröhre befestigt. Wenn wie im vorhergehenden Falle das Kupferoxyd getrocknet ist, bricht man die Enden der U-Röhre durch vorsichtiges Drücken an die Wände der Verbrennungsröhre ab. Um hierbei einer Verdampfung leicht flüchtiger Substanzen vorzubeugen, kühlt man die U-Röhre (mit Wasser oder Eis) ab. Gegen das Ende der Analyse unterbricht man die Abkühlung und erwärmt das Röhrchen gelinde mit einer Lampe. Wenn dagegen die ganze Substanz verdampft ist, verbindet man, nachdem man das andere Ende des Röhrchens abgebrochen hat, dasselbe mit dem Gasometer und leitet Sauerstoff hindurch.

Bestimmung des Stickstoffs.

§ 160. Der Stickstoff findet sich in den organischen Verbindungen hauptsächlich in den in § 121 angegebenen Formen. Er findet sich 1. als Ammoniak oder dessen Derivate (Amine, Amide, Imide, Amidosäuren, Aminsäuren, Ammoniaksalze u. a.); 2. findet sich der Stickstoff als Cyangruppe (Cyanverbindungen, Nitrile, Carbylamine u. a.); 3. findet sich der Stickstoff als Derivate der Salpetersäure (Nitro-, Nitrosoverbindungen); hierher gehören auch die Azo- und Diazoverbindungen.

Zur Bestimmung des Stickstoffes werden zwei Methoden angewendet. Die erste Methode, von Dumas, ist bei allen Stickstoffverbindungen anwendbar und besteht in der vollständigen Verbrennung der organischen Substanz, Abscheidung des Stickstoffes und Messen des erhaltenen Volumens desselben (Bestimmung aus dem

Volumen). Die andere Methode von Varrentrapp und Will, ist eine specielle Methode und besteht in der Ueberführung der Stickstoffmenge der organischen Substanz in Ammoniak mit Hilfe von Natronkalk, und Bestimmung der Menge des Ammoniaks als Chlorplatinat oder mit Hilfe der Titriranalyse. Die Methode ist nur zur Analyse der beiden ersten Gruppen der Stickstoffverbindungen, in denen sich der Stickstoff als Ammoniak oder als Cyan findet, anwendbar. Nitro-, Azo- und Diazoverbindungen können nicht nach dieser Methode untersucht werden, weil bei der Einwirkung des Natronkalkes nicht die gesammte Stickstoffmenge dieser Verbindungen in Ammoniak übergeht. Bei der Methode von Kjeldahl wird die organische stickstoffhaltige Verbindung mit Schwefelsäure zersetzt und so der Stickstoff ebenfalls in Ammoniak übergeführt.

Qualitative Aufsuchung des Stickstoffs. Zur qualitativen Prüfung auf Stickstoff in den organischen Verbindungen benutzt man die Fähigkeit desselben, bei der Einwirkung von metallischem Kalium oder Natrium bei hoher Temperatur Cyankalium zu geben, dessen Bildung durch Ueberführung desselben in Berlinerblau gekennzeichnet wird. Der Versuch wird auf folgende Weise angestellt: man bringt die zu untersuchende Substanz in ein Probirglas, wirft ein Kalium- oder Natriumkügelchen in dasselbe (mit Kalium geht der Versuch besser) und erwärmt. Das Metall schmilzt, und es tritt eine kleine Verpuffung ein, ein Theil der Substanz wird verkohlt. Nach der Abkühlung giesst man in das Probirglas Wasser, wodurch der Ueberschuss des genommenen Metalles in Aetzkali oder Aetznatron übergeht. Nachdem man, wenn nöthig, von der Kohle abfiltrirt hat, fügt man eine geringe Menge eines Eisenoxydul- und Oxydsalzes hinzu, wodurch ein Niederschlag von Oxyden des Eisens gebildet wird. Durch Einwirkung von Salzsäure werden dieselben gelöst, und der Niederschlag des Berlinerblaus wird sichtbar. Diese allgemeine Reaction ist zur Aufsuchung des Stickstoffes in allen Stickstoffverbindungen anwendbar: bei denjenigen, welche durch Natronkalk unter Ausscheidung von Ammoniak zersetzt werden, kann man auch diese Reaction zur Aufsuchung des Stickstoffes anwenden.

Bestimmung des Stickstoffes nach dem Volumen (Methode von Dumas).

Wie bereits angegeben, ist diese Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in allen Stickstoffverbindungen ohne Ausnahme anwendbar.

Die organische stickstoffhaltige Substanz wird mit Kupferoxyd zu Kohlensäure, Wasser- und Stickstoff verbrannt. Die gasförmigen

Verbrennungsproducte werden in einer graduirten Röhre gesammelt, in der nach der Absorption der Kohlensäure mit Aetzkali das Volumen des erhaltenen Stickstoffes gemessen und das Gewicht desselben daraus berechnet wird.

§ 161. **Apparate.** Die Verbrennung der organischen Substanz geschieht bei der Bestimmung des Stickstoffes in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von 70—80 Centimeter Länge. Die Röhre wird mit einem Pfropfen geschlossen, durch welchen eine gebogene dünnwandige Röhre geht, und welche die bei der Verbrennung gebildeten Gase und den Stickstoff in das Gefäss zum Sammeln des letzteren leitet. Die bei der Verbrennung erhaltenen Gase werden in einem graduirten Cylinder, der mit Quecksilber und einer geringen Menge von Aetzkalilauge zur Absorption der Kohlensäure gefüllt ist, gesammelt. Die graduirte Röhre wird durch ein Stativ gehalten und steht in einer Quecksilberwanne. In ihr erfolgt, wie weiter unten angegeben wird, die Messung des Stickstoffs.

Das Abwägen und Füllen der Röhre. Zur Bestimmung des Stickstoffes wägt man so viel Substanz ab, dass man 30—40 Ccm. Stickstoff erhält; in der Mehrzahl der Fälle sind hierzu 0,2 bis 0,3 Gr. Substanz erforderlich. Die Substanzen werden in denselben Apparaten, wie bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs abgewogen.

Die Verbrennungsröhre wird auf folgende Weise gefüllt. Zuerst bringt man eine ungefähr 15—20 Centimeter lange Schicht von doppeltkohlensaurem Natrium oder noch besser Magnesit hinein. Dieselben dienen als Kohlensäurequellen, mit Hilfe welcher zu Anfang der Analyse alle Luft aus dem Apparat, und am Ende der Analyse der in der Röhre befindliche Stickstoff in den Sammelapparat gedrängt wird.[1]) Die Magnesit- oder Sodaschicht wird mit einem Asbestpfropfen bedeckt. Hierauf bringt man eine 5—10 Centimeter lange Schicht von Kupferoxyd und schüttet auf diese das Gemisch der Substanz mit dem Kupferoxyd. Feste Substanzen mischt man in einem Mörser mit dem Kupferoxyd, Flüssigkeiten werden in Kügelchen, wie in § 153 angegeben, analysirt. Nachdem man das Ge-

[1]) Magnesit ist ohne Zweifel dem doppeltkohlensaurem Natrium vorzuziehen. Es ist indessen oft schwer, guten Magnesit zu bekommen, und man muss deshalb seine Zuflucht zu dem doppeltkohlensaurem Natrium nehmen. Letzteres muss unter einer Glocke über Schwefelsäure gut getrocknet sein (bei 100° kann man dasselbe nicht trocknen, da es hierbei schon viel Kohlensäure verliert); das gut getrocknete doppeltkohlensaure Natrium gibt trotzdem Wasser ab, welches, wenn man nicht sehr vorsichtig ist, während der Verbrennung an die glühenden Theile der Röhre kommen, und die Analyse infolge der Zersprengung des Rohres verderben kann.

misch der Substanz und des Kupferoxydes eingefüllt hat, spült man den Mörser nach und füllt dann noch eine ungefähr 30 Centimeter lange Schicht von reinem, am besten gekörnten Kupferoxyd darauf. Die Röhre füllt man mit einer ca. 30 Centimeter langen Schicht von frisch reducirten Kupferpfropfen voll, und verschliesst mit dem Pfropfen, durch den die Gasleitungsröhre geht.[1]) Nachdem man durch Klopfen einen Kanal hergestellt hat, legt man die Röhre in den Ofen. Das Ende der Gasleitungsröhre bringt man in die Quecksilberwanne unter Quecksilber und beginnt Kohlensäure auszutreiben (s. weiter unten), gleichzeitig füllt man die graduirte Röhre mit Quecksilber.[2]) Die graduirte Röhre spannt man behufs Füllung mit Quecksilber in ein Stativ, die Oeffnung nach Oben, und stellt einen Trichter mit langem, bis auf den Boden reichenden Halse in dieselbe. Durch den Trichter füllt man den Cylinder vorsichtig mit Quecksilber. Die in dem Quecksilber befindlichen Luftblasen entfernt man durch vorsichtiges Neigen der Röhre; nachdem man sie mit der flachen Hand bedeckt und wieder in das Stativ eingespannt hat, entfernt man die letzten einzelnen Blasen mit Hilfe eines Platindrathes (oder eines Fischbeinstäbchens, einer Federfahne u. dergl.). Wenn das Quecksilber in der Röhre eine blanke Oberfläche hat, giesst man so viel als nöthig Quecksilber hinzu, bedeckt mit einer kleinen Platte aus mattem Glase (man bedeckt, indem man die Oberfläche des Quecksilbers von der Seite durchschneidet) und dreht, indem man die Platte mit der rechten Hand, den Cylinder mit der linken hält, denselben um und stellt ihn in die Quecksilberwanne.[3]) Diese Manipulation erfordert einige Uebung. Wenn man den Cylinder in die Quecksilberwanne gebracht und in das Stativ eingespannt hat, bringt man mit Hilfe einer Pipette 20—30 Ccm. Aetzkalilauge (1 Thl. KHO, 2 Thl. Wasser) zur Absorption der Kohlensäure in denselben.

§ 162. **Gang der Verbrennung.** Zu Anfang der Analyse

[1]) Bezüglich der Kupferpfropfen muss man das in der Anmerkung auf Seite 436 Gesagte im Auge haben: Bei der Stickstoffbestimmung wird, nachdem man die Pfropfen mit Wasserstoff reducirt hat, gegen das Ende der Operation Kohlensäure durchgeleitet, welche den Wasserstoff verdrängt. Nach Perkin ist es noch besser anstatt Kupferpfropfen mit neutralem chromsaurem Kalium durchtränkte und dann getrocknete Bimsteinstücke zu verwenden.

[2]) Die graduirte Röhre muss in Cubikcentimeter eingetheilt sein. Wenn man Röhren mit willkürlicher Eintheilung benutzt, muss man den der Theilung entsprechenden Gehalt an Ccm. kennen.

[3]) Um beim Einfüllen des Quecksilbers Verlust zu vermeiden, stellt man bei der Analyse die Apparate auf eine mit eingebogenen Rändern versehene Tafel, man kann dann auf derselben leicht das Quecksilber sammeln.

bringt man, wie bereits angegeben, die Oeffnung der Gasleitungsröhre unter das Quecksilber in der Wanne. Man fängt hierauf an das Ende der Röhre, wo das doppeltkohlensaure Natrium oder der Magnesit liegt, gelinde zu erwärmen. Nachdem $^1/_4$ Stunde oder 20 Minuten lang Kohlensäure entwickelt worden ist, ist die Luft ausgetrieben. Die vollständige Austreibung der Luft kann auf folgende Weise erkannt werden: man füllt ein Probirglas mit Quecksilber, bringt es umgekehrt in die Quecksilberwanne, fügt mit einer Pipette Aetzkali hinzu und lässt aus der Gasleitungsröhre einige Blasen in dasselbe gehen. Die vollständige Absorption des Gases sagt, das alle Luft ausgetrieben ist; wenn bei dem ersten derartigen Versuche eine Luftblase blieb, wiederholt man nach einiger Zeit den Versuch, bis man sich von der vollständigen Austreibung der Luft überzeugt hat. Wenn alle Luft ausgetrieben ist, bringt man das Ende der Gasleitungsröhre unter die graduirte Röhre und beginnt die Verbrennungsröhre zu erhitzen, indem man am vorderen Ende, wo das metallische Kupfer liegt, anfängt. Den hinteren Theil der Röhre hört man auf zu erwärmen, indem man die Flammen ganz allmälig verkleinert. Wenn das metallische Kupfer und die hinter demselben liegende Schicht von Kupferoxyd gut glüht, beginnt man die Schicht Kupferoxyd, welche hinter dem doppeltkohlensaurem Natrium liegt, zu erhitzen und rückt nach und nach wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung, bis zu der Substanz vor. Während der ganzen Verbrennung muss man beobachten, dass das metallische Kupfer stets glühend ist; am Ende der Analyse muss auch das Gemisch der Substanz und des Kupferoxydes heftig glühen. Man musss sein Augenmerk auch darauf richten, dass während der Verbrennung sich die Röhre, da in derselben ein verhältnissmässig grosser Druck herrscht, bei zu starker Erhitzung und wenn das Glas nicht schwer schmelzbar genug ist, nicht aufbläht und Oeffnungen erhält, da alsdann die Analyse verdorben ist.

Ausmessen des Stickstoffs. Das Ende der Verbrennung kennzeichnet sich dadurch, dass das Volumen des Gases in dem Cylinder sich nicht verändert. Man beginnt alsdann das Ende der Röhre, wo das doppeltkohlensaure Natrium liegt, zu erhitzen, um allen Stickstoff aus der Röhre in den graduirten Cylinder zu treiben. Hierbei muss man besonders vorsichtig sein, da sehr oft die Röhre dabei springt (vom Wasser, welches aus dem doppeltkohlensaurem Natrium ausgetrieben wird). Nachdem man 20 Minuten lang Kohlensäure entwickelt hat, ist die Analyse beendet. Zur vollständigen Absorption der Kohlensäure lässt man den graduirten Cylinder ein oder zwei Stunden in der Quecksilberwanne stehen. Wenn der Stickstoff in dem Cylinder gesammelt ist, muss man ihn waschen. Man

nimmt deshalb den Cylinder, in dem man unter denselben ein kleines Porzellanschälchen einführt, vorsichtig aus der Quecksilberwanne heraus, bringt ihn in ein grösseres Gefäss (einen grossen Mörser oder ein mit Wasser gefülltes hölzernes Gefäss) und lässt das Quecksilber und die Kalilauge, indem man das Schälchen vorsichtig wegnimmt, ausfliessen und Wasser an dessen Stelle eintreten. Man bringt nun die Schale wieder unter den Cylinder und führt ihn in ein hohes cylindrisches Gefäss mit Wasser über und befestigt ihn so in einem Stativ, dass das Niveau der Flüssigkeit innerhalb des Cylinders und ausserhalb desselben gleich ist. In das Wasser des Gefässes taucht man ein Thermometer und lässt 2 oder 3 Stunden stehen (wenn möglich in einem Zimmer mit constanter Temperatur).

Zur Bestimmung des Gewichtes des bei der Analyse erhaltenen Volumens Stickstoff, schreibt man beim Ablesen die Temperatur und den Barometerstand auf und findet aus folgender bekannten Formel das Gewicht des Stickstoffs:

$$\text{Das Gewicht des Stickstoffs ist} = \frac{V\,(H - h)}{760\,(1 + 0{,}00367\,.\,t)} \times 0{,}0012562.$$

V = Volumen des Stickstoffes in Cubikcentimetern.
H = Höhe des Barometerstandes.
h = Tension des Wasserdampfes in Mm. Quecksilbersäule bei der Temperatur des Ausmessens.
t = Temperatur, bei der das Ausmessen geschieht.

Tabelle der Tension des Wasserdampfes zwischen 5° und 30°.

Temp.	Mm.	Temp.	Mm.	Temp.	Mm.
5	6,534	13,5	11,530	22	19,659
5,5	6,763	14	11,908	22,5	20,265
6	6,998	14,5	12,298	23	20,888
6,5	7,242	15	12,699	23,5	21,528
7	7,492	15,5	13,112	24	22,184
7,5	7,751	16	13,536	24,5	22,858
8	8,017	16,5	13,972	25	23,550
8,5	8,291	17	14,421	25,5	24,261
9	8,574	17,5	14,882	26	24,988
9,5	8,865	18	15,357	26,5	25,738
10	9,165	18,5	15,845	27	26,505
10,5	9,474	19	16,346	27,5	27,294
11	9,792	19,5	16,861	28	28,101
11,5	10,120	20	17,391	28,5	28,931
12	10,457	20,5	17,935	29	29,782
12,5	10,804	21	18,495	29,5	30,654
13	11,162	21,5	19,069	30	31,548.

Der Fehler der Methode kommt hauptsächlich daher, dass es unmöglich ist, den Stickstoff vollständig zu sammeln, dass geringe Mengen von Luft zurückbleiben (in den Apparaten, bei der Füllung des Cylinders mit Quecksilber u. s. w.), und dass bisweilen die Stickstoffoxyde nicht vollständig reducirt worden sind und so bei der Bestimmung gewöhnlich ein Mehrgewicht von 0,2—0,3 Procent erhalten wird. Ferner ist zu beachten, dass bei der Stickstoffbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen die Verbrennung möglichst langsam geführt werden muss, und die Verbrennungsproducte durch eine grössere Schicht chromsaures Blei geleitet werden müssen. Letzteres hat den Zweck zu verhindern, dass die schweflige Säure die Kohlensäure nicht zu Kohlenoxyd reducire.

Die Unannehmlichkeit mit blossen Fingern mit Kalilauge zu arbeiten, hat zur Folge gehabt, dass viele Apparate construirt worden sind, welche dem angeführten Uebelstande abhelfen sollen. Indem wir die Apparate von H. Schiff (Zeitschr. f. anal. Chemie 1868 p. 340), Zulkowsky (Berliner Berichte 1880 p. 1096, 1881 p. 257), Städel (Zeitscrift f. anal. Chem. 1880, p. 452) anführen, wollen wir den letzteren als für den angegebenen Zweck besonders bequem hier empfehlen.

Bestimmung des Stickstoffs nach dem Gewicht.

§ 163. 1) *Methode von Varrentrapp und Will.* Die Methode ist auf den Uebergang des Stickstoffes einer organischen Verbindung in Ammoniak durch Einwirkung eines Aetzalkalis bei hoher Temperatur gegründet. Das Ammoniak wird von Säure absorbirt und wird auf gewichtsanalytischem oder massanalytischem Wege bestimmt. Der Kohlenstoff der organischen Verbindung wird durch den Sauerstoff des Alkalis oxydirt, der Wasserstoff dient zur Bildung des Ammoniaks oder wird zum Theil als solcher (oder in Form von Kohlenwasserstoffen) ausgeschieden. Oft geht der Bildung des Ammoniaks die Bildung eines Cyanmetalles voraus. Bei der Erklärung der Methode kommen wir nochmals auf diese complicirte Reaction zurück.

Die Methode von Varrentrapp und Will ist, wie oben schon bemerkt, zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitro-, Nitroso-, Azo- und Diazo-Verbindungen nicht anwendbar.

Darstellung des Natronkalkes. Aetzkalk wird mit einer concentrirten Lösung von reinem Aetznatron gelöscht, indem man von letzterer so viel zufügt, dass 2 Thl. CaO auf 1 Thl. NaHO kommen. Die Masse wird in einem Eisengefässe zur Trockne verdampft, in einem hessischen Tiegel geglüht, und dann zerkleinert und abgesiebt; das Pulver dient zur Mischung mit der organischen Substanz, der gekörnte Natronkalk zur Füllung der Röhre. Der Natronkalk wird in einem Gefässe mit gut schliessendem Deckel aufbewahrt. Käuflicher Natronkalk ist, wenn er salpetrigsaure oder salpetersaure Salze enthält, nicht brauchbar, da er Ammoniak entwickelt. Die Prüfung des käuflichen Natronkalkes geschieht am

besten durch Erhitzen mit reinem Zucker, wie bei der Bestimmung des Stickstoffes; die Bildung von Ammoniak hierbei dient als Kennzeichen der Gegenwart von salpetersauren Salzen. — Der Natronkalk kann ebenso gut durch ein Gemisch aus gleichen Theilen kohlensaurem Natrium (aus doppeltkohlensaurem Natrium erhalten) und trocknem gelöschten Kalke ersetzt werden.

Die Röhre und der Absorptionsapparat. Die Verbrennung geschieht in einer schwer schmelzbaren Glasröhre von 40—50 Centim. Länge, deren Ende dünn ausgezogen und nach oben gebogen ist. Mit Hilfe eines durchbohrten gut schliessenden Korkes wird die Röhre mit dem Apparat von Varrentrapp und Will, in dem die Absorption des Ammoniaks stattfindet, verbunden. Der Apparat besteht aus drei Glaskugeln von denen zwei viel grösser als die dritte zwischen ihnen befindliche sind. Von einer der grossen Kugeln geht eine Röhre aus, die mit Hilfe des Pfropfens den Apparat mit der Verbrennungsröhre verbindet. Die andere grosse Kugel endigt in einer dünnen Glasröhre. Zur Absorption des Ammoniaks benutzt man Salzsäure oder Schwefelsäure: erstere wenn man das Ammoniak als Chlorplatinat, letztere wenn man es volumetrisch bestimmt. Die erstere Methode, die Bestimmung als Chlorplatinat ist der zweiten vorzuziehen (s. weiter unten). Zur Füllung des Apparates nimmt man verdünnte nicht rauchende Salzsäure, z. B. von dem sp. Gew. 1,1. Die Füllung geschieht mittels Einsaugen der Säure durch die dünne Röhre des Apparates. Die Menge der in den Apparat gefüllten Säure muss derartig sein, dass bei schneller Absorption des Ammoniaks die Säure nicht in die Verbrennungsröhre gelangen kann und umgekehrt, dass nicht bei schnellem Gasstrome Theile der Säure aus dem Apparat geschleudert werden können. Man muss deshalb beim Füllen des Apparates mit der Säure einen Versuch durch Saugen und Einblasen von Luft machen, um zu sehen, wie sich die Flüssigkeit in den Kugeln verhält. Die weiteren Operationen werden später betrachtet. Wenn man titrirte Schwefelsäure benutzt, nimmt man 20 Ccm. der Zehntel-Lösung (die Menge des Ammoniaks wird durch Zurücktitriren bestimmt). Von der Substanz werden je nach der Menge des Stickstoffs in derselben 0,2—0,4 Grm. abgewogen.

Füllung der Röhre und Gang der Analyse. Vor der Analyse erhitzt man den Natronkalk in einer Eisen- oder Porzellanschale über dem Gasbrenner und rührt mit einem Glasstabe um. Das Erhitzen hat den Zweck, das absorbirte Wasser oder die Ammoniaksalze zu entfernen (letztere sind immer zugegen wenn der Natronkalk längere Zeit im Laboratorium aufbewahrt wird). Wenn der Natronkalk wieder hinreichend abgekühlt ist, spült man mit demselben die

Verbrennungsröhre aus und bringt dann in das Ende derselben einen Asbestpfropf. Nachdem man eine 5 Cm. lange Schicht von gekörntem Natronkalk eingefüllt hat, bringt man das Gemisch der Substanz mit dem Natronkalk darauf (20 Cm.). Das Mischen geschieht mit pulverförmigem Natronkalk in einem erwärmten Mörser (s. § 155). Den Mörser spült man hierauf zwei oder drei Mal mit Natronkalk aus, schüttet jedes Mal in die Röhre, füllt sie mit gekörntem Natronkalk voll und steckt einen Asbestpfropfen, um zu vermeiden das Theilchen des Natronkalkes in den Absorptionsapparat gelangen, darauf. Flüssigkeiten bringt man, wie bei der gewöhnlichen Verbrennung in Glaskügelchen. Die Röhre verbindet man mit Hilfe eines Pfropfens mit dem mit Säure gefüllten Absorptionsapparat. Nachdem man vorsichtig einen Kanal zum Abzug der Gase geklopft hat, legt man die Röhre in den Ofen und beginnt sie am vorderen Ende zu erhitzen. Wenn die vordere, nicht die Substanz enthaltende Schicht Natronkalk glüht, beginnt man das hintere Ende zu erhitzen und glüht nach und nach die ganze Röhre. Man muss sein Augenmerk darauf richten, dass die Verbrennung gleichmässig von Statten geht, so dass der Gasstrom, welcher durch den Absorptionsapparat geht, keine Unterbrechung erleidet. Bei ungleichmässigem Erhitzen kann, wenn eine Unterbrechung eintritt, das sich in der Röhre befindende Ammoniak durch schnelle Absorption die Säure aus dem Apparat in die Verbrennungsröhre saugen (etwas weiter unten sind Methoden die dies vermeiden, aufgeführt). Ausserdem muss das Wasser, welches sich aus der Substanz bei der Analyse ausscheidet und sich in dem vorderen Theil der Röhre verdichtet, da es Ammoniak gelöst enthält, durch vorsichtiges Erwärmen mit einer Lampe in den Absorptionsapparat übergetrieben werden. Schliesslich muss auch am Ende der Analyse das Gemisch der Substanz mit dem Natronkalk stark geglüht werden, bis zum vollständigen Verschwinden der sich zu Anfang der Analyse ausscheidenden Kohle, sonst ist die Bildung von Cyanverbindungen und infolge dessen Verlust an Stickstoff möglich; durch längere Einwirkung hoher Temperatur werden auch die Cyanverbindungen unter Abscheidung von Ammoniak zersetzt. Wenn die Analyse richtig verlief, d. h. wenn während der ganzen Zeit durch den Absorptionsapparat Gasblasen regelmässig hindurchgingen, so kennzeichnet sich das Ende der Analyse dadurch, dass, obgleich die ganze Röhre glühend ist, die Flüssigkeit innerhalb des Absorptionsapparates sich nach innen zu hebt. Man bricht alsdann das Ende der Verbrennungsröhre ab und saugt mit Hilfe eines über das dünne Röhrchen des Absorptionsapparates geschobenen Kautschukschlauches 5 Minuten lang Luft durch den Apparat hindurch. Bei letzterer Operation ist auch die Anwendung eines Aspirators bequem.

Bestimmung des Ammoniaks. Wenn die Verbrennung beendet ist, nimmt man den Absorptionsapparat ab und giesst, wenn das Ammoniak gewichtsanalytisch bestimmt werden soll, den Inhalt in eine Porzellanschale, spült den Apparat dreimal mit Wasser aus und bringt die Waschwässer in dieselbe Schale. Nachdem man auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft hat, fügt man Platinchlorid [1]) hinzu, wäscht mit Alkohol und Aether u. s. w. wie in § 17 bei der Bestimmung des Ammoniaks als Chlorplatinat. Aus der Menge des beim Glühen erhaltenen Platins berechnet man die Menge des Stickstoffs (die Bestimmung auf einem gewogenen Filter ist wie weiter unten angegeben wird, nicht genau)

194,4 Platin = 28 Stickstoff.

Bei der Bestimmung auf volumetrischem Wege benutzt man zur Absorption titrirte Schwefelsäure. Nach Beendigung der Analyse, wenn man den Inhalt des Apparates mit den Waschwässern in ein Gläschen gebracht und mit Lackmus gefärbt hat, bestimmt man mit einer titrirten Lösung von Aetznatron die Menge der freien Schwefelsäure. Die Differenz mit der zur Analyse genommenen Menge sagt wie viel Säure zur Neutralisation des bei der Analyse erhaltenen Ammoniaks verbraucht wurde. Die Menge der Schwefelsäure, die sich mit dem Ammoniak verbunden hat, ergibt die Menge des Stickstoffs:

98 Schwefelsäure = 28 Stickstoff.

Beurtheilung der Methode von Will und Varrentrapp. Die beschriebene Methode der Stickstoffbestimmung ist schön und unter günstigen Umständen sehr genau, nichts destoweniger darf sie nur mit grossen Vorsichtsmassregeln angewendet werden. Bei der Ausführung derselben ist eine der Schwierigkeiten das richtige Erwärmen und das Vermeiden von schnellem Niveauwechsel der Flüssigkeit in dem Absorptionsapparate. Substanzen, die wenig Stickstoff enthalten, sind in dieser Beziehung gut zu analysiren. Substanzen, die stickstoffreich sind (die 20 und mehr Procente enthalten) mischt man, um der schnellen Absorption, infolge der schnellen Bildung grosser Mengen von Ammoniak, vorzubeugen mit stickstofffreien Substanzen, um die Menge des Ammoniaks zu verringern. Hierzu nimmt man Zucker, oder noch besser Oxalsäure, oder oxalsauren Kalk; alle diese Substanzen werden vor ihrer Anwendung getrocknet. Eine andere Unbequemlichkeit der Methode von Varrentrapp und Will besteht darin, dass die Reaction, welche zwischen dem Natronkalk und den organischen stickstoffhaltigen Substanzen vor sich geht, sehr complicirt ist: viele der letzteren (Indigo, Morphium, Chinin u. a.) werden unter theilweiser Bildung von Ammoniak und theilweiser Bildung von zusammengesetzten organischen Ammoniaken zersetzt. Es ist deshalb nothwendig, bei der Gewichtsbestimmung das Platin und nicht das Chlorplatinat zu wägen, deshalb kann auch die volumetrische Bestimmung bisweilen Fehler herbeiführen. Wegen der Bildung

[1]) Die Lösung des Platinchlorids darf kein Königswasser enthalten: man verwendet zur Lösung krystallisirtes Platinchlorid.

zusammengesetzter organischer Ammoniake kann man der Möglichkeit eines Fehlers nicht vorbeugen; dieselben geben oft in Alkohol lösliche Chlorplatinate, so dass also durch das Auswaschen Verlust entsteht. Hofman schlägt für derartige Fälle vor, die Chlorplatinate mit Aether, dem man nur einige Tropfen Alkohol zugesetzt hat, auszuwaschen, aber auch hierdurch wird die Möglichkeit eines Fehlers nur zum Theil beseitigt. Weiter kommt es vor, dass sich bei der Bestimmung des Stickstoffs nach dieser Methode in zusammengesetzten stickstoffhaltigen Verbindungen (besonders aromatischen), wie ich oft beobachtet habe, in den Absorptionsapparaten am Ende der Analyse feste Substanzen (Kohlenwasserstoffe, Naphtalin) befinden, die filtrirt werden müssen, und in der Lösung finden sich dann oft Substanzen, die beim Eindampfen des Chlorplatinates Platin reduciren. Die Methode von Varrentrapp und Will muss deshalb (besonders bei der Analyse neuer Verbindungen) äusserst vorsichtig angewendet werden; wo nur Ammoniak gebildet wird (z. B. bei der Analyse von Oxamid und ähnlichen Verbindungen) gibt die Methode aber vollkommen genaue Resultate.

2. *Methode von Kjeldahl.* Diese Methode ist in den gleichen Fällen wie die Methode von Varrentrapp und Will anwendbar. Die organische stickstoffhaltige Substanz (0,5 Grm.) wird in einer ca. 100 Ccm. fassenden tarirten Kochflasche, in der auch das Abwägen der Substanz geschah, mit concentrirter Schwefelsäure (10 Ccm.) in der Siedehitze oxydirt. Zu diesem Zwecke wird die Kochflasche auf einem Drahtnetz über einer anfangs kleinen Gasflamme in einem guten Abzuge erwärmt, da sich die Oxydation der organischen Substanz unter Entbindung von schwefliger Säure vollzieht. Man kocht schliesslich etwa 2 Stunden bis zum völligen Aufhören der Gasentwicklung und der durch Entfärbung der anfangs dunklen Flüssigkeit sich kennzeichnenden vollständigen Lösung der organischen Substanz. Hierauf entfernt man die Lampe und setzt pulverisirtes Kaliumpermanganat in kleinen Antheilen zu. Die Reaction ist heftig aber gefahrlos und die Flüssigkeit färbt sich hierbei anfangs röthlich dann aber dunkelgrün. Das Eintreten dieser Farbe ist ein Zeichen des Endes der Reaction. Nach Abkühlung der Flüssigkeit verdünnt man dieselbe sodann mit Wasser, bringt sie in einen $^3/_4$ Liter fassenden Destillirkolben, setzt Natronlauge im Ueberschuss (circa 40 Ccm. Lauge vom spec. Gew. = 1,3) hinzu und destillirt behufs Austreibung des Ammoniaks. Um die Destillation ohne Gefahr vollziehen zu können, werden einige Zinkspiralen in die Flüssigkeit gebracht, welche eine geringe Wasserstoffentwicklung veranlassen. Die Bestimmung des Ammoniaks im Destillate erfolgt wie gewöhnlich, gewichts- oder massanalytisch. Die vorstehende Methode ist von dem Verfasser in der Zeitschr. f. anal. Chemie 1883, p. 366 u. f. ausführlich beschrieben und bietet viele Vorzüge; sie ist besonders brauchbar zur Bestimmung des Stickstoffs in Düngemitteln, Milch, Fleisch u. s. w., da sie bequem in der Ausführung ist, wenig Zeit in An-

spruch nimmt und weiter keine feinere Zertheilung der Substanz erfordert, Für die Analyse eigentlicher organischer chemischer Verbindungen ist sie noch nicht hinlänglich geprüft: bei der Analyse von Triäthylamin, Asparagin, Harnsäure, Harnstoff, Hippursäure erhielt der Verfasser gute Resultate, bei der Analyse von salzsaurem Chinin waren die erhaltenen Zahlen aber etwas zu niedrig.

Bestimmung der Halogene.

§ 164. In den organischen Verbindungen finden sich die Halogene nur in seltenen Fällen in einer Form, die zur directen Prüfung und Bestimmung derselben mit Hilfe von salpetersaurem Silber geeignet ist. Dieselben, z. B. die Halogenwasserstoffsalze der organischen Basen, die Halogenanhydride der Säuren geben bei der Zersetzung direct Wasser und Halogenwasserstoffsäuren. In diesen wenigen Fällen wendet man zur Entdeckung und zur Bestimmung der Halogene direct eine Lösung von salpetersaurem Silber unter den gewöhnlichen Bedingungen an, § 84.

In der Mehrzahl der Fälle reagiren aber die organischen Halogenverbindungen weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung auf salpetersaures Silber. Die Prüfung und Bestimmung der Halogene muss deshalb mit einer vollständigen Zersetzung der organischen Substanz verbunden sein.

Qualitative Aufsuchung der Halogene. Die organischen Halogenverbindungen zeigen, wenn sie verbrannt werden, sehr oft eine grüne Färbung der Flamme, die besonders an den Rändern gut sichtbar ist. Nach dem Vorschlag von Beilstein wird diese Methode zur besseren Aufsuchung der Halogene auf folgende Weise abgeändert. Man bringt in das Oehr eines Platindrahtes etwas Kupferoxyd und glüht dasselbe; auf das Kupferoxyd bringt man sodann die zu untersuchende Substanz und glüht in der äusseren Flamme. Anfangs verändert sich die Flamme nicht, aber bald färbt sie sich durch die Verflüchtigung der Halogenverbindung des Kupfers grün oder blau. Vor jedem Versuche muss man sich von der Reinheit des Kupferoxydes überzeugen; man glüht es deshalb für sich oder mit Wasser oder nachdem man es mit Alkohol befeuchtet hat, sowohl in der Reductions- als auch in der Oxydationsflamme. Die Verbrennung der organischen Halogenverbindungen kann auch auf eine andere Weise zur Entdeckung der Halogene in demselben verwendet werden. Da bei der Verbrennung sich Halogenwasserstoffsäuren bilden, so können die Verbrennungsproducte in eine Lösung von salpetersaurem

Silber geleitet werden, in welcher dieselben Niederschläge der entsprechenden Silberverbindungen bilden. Die Aufsuchung der Halogene durch Glühen der organischen Verbindungen mit Aetzkalk, die nicht immer ausführbar ist (z. B. bei Chlorbenzol), geschieht nach derselben Methode wie bei der quantitativen Bestimmung.

Bestimmung der Halogene. *Methode von Carius.* Diese Methode ist eine der am meisten angewendeten und besteht in der Zersetzung der organischen Substanz mit concentrirter Salpetersäure bei hoher Temperatur und schliesslicher Bestimmung des Halogenes mit salpetersaurem Silber als Silberverbindung. Der Versuch geschieht in einem zugeschmolzenen Rohre.

Je nach der Menge des Halogenes nimmt man 0,2—0,3 Grm. in Arbeit. Flüssigkeiten wägt man in dünnwandigen Kugeln (auf jeden Fall aus böhmischen, schwerschmelzbarem Glase); feste Substanzen werden in kleinen an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen abgewogen. Die abgewogene Substanz wird in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht (innerer Durchmesser 1—1,2 Cm.). In die Röhre bringt man sodann krystallisirtes salpetersaures Silber in einer Menge, die hinreicht die Halogene vollständig zu fällen, und 20—60 Mal mehr als die Substanz Salpetersäure. Die Concentration der Salpetersäure richtet sich nach der mehr oder minder leichten Zersetzbarkeit der Substanz, und nimmt man erstere vom spec. Gew. 1,2—1,37 (und mehr); die Flüssigkeit darf die Röhre nicht mehr als $^1/_3$ oder $^2/_5$ anfüllen. Das offene Ende der Röhre schmilzt man zu, nachdem es zu einer dickwandigen Capillarröhre ausgezogen worden ist. Nachdem man durch Schütteln der Röhre die Kugel (wenn man eine Flüssigkeit analysirt) zerbrochen hat, erhitzt man die Röhre in einem eisernen Rohre, welches sich in einem eigens dazu construirten Luftbade befindet, bei einer Temperatur von 150 bis 250° während 10—30 Stunden. Der Grad und die Dauer des Erhitzens hängt von der mehr oder weniger leichten Zersetzbarkeit der Substanz ab. Wenn die Zersetzung muthmasslich beendet ist, lässt man die Röhre innerhalb des Luftbades abkühlen und wenn sie vollständig abgekühlt ist, öffnet man sie. Man bringt zu diesem Zwecke die Röhre, nachdem man sie mit einem Handtuch umwickelt hat (zur Sicherheit im Falle einer Explosion) mit der Spitze in eine Lampe, in der das Glas schmilzt und sich infolge des in der Röhre befindlichen Gasdruckes aufbläst. Wenn alles Gas entwichen ist und man mit der Feile einen Strich gemacht und an denselben einen glühenden Glasstab gehalten hat, zerbricht die Röhre ringsherum. Die Halogensilberverbindungen, die sich in der Röhre befinden, sammelt man vorsichtig auf einem Filter, wäscht aus und bestimmt nach § 84. Bei der Analyse von Flüssigkeiten werden auch die Glassplitter der

Kugel zusammen mit der Halogenverbindung auf dem Filter gesammelt. Da das Gewicht der Kugel bekannt ist, erhält man die Menge der Silberverbindung durch Abziehen des Gewichtes derselben von dem Gesammtgewicht (Silberverbindung + Kugel). Die Berechnung der Menge des Halogenes geschieht nach bekannter Methode.

Die Methode von Carius wird wegen ihrer Genauigkeit gegenüber den anderen Methoden hauptsächlich zur Bestimmung der Halogene angewendet. Eine gewisse Unbequemlichkeit dabei besteht darin, dass bei jeder Substanz erst durch einen Versuch die Concentration der nöthigen Salpetersäure bestimmt werden muss, und dass man den Grad und die Dauer des Erhitzens ausprobiren muss. Man kann sie nicht anwenden, wenn die Substanz durch die Salpetersäure nicht vollständig zersetzt wird. Für derartige Fälle schlägt Carius vor, ein Gemisch von 3—4 Theilen Salpetersäure vom sp. G. 1,4, 1 Theil $K_2Cr_2O_7$ und salpetersaures Silber zu nehmen; weil hierbei aber chromsaures Silber mitgebildet wird, muss man die Flüssigkeit vor dem Filtriren der Halogene eine Stunde lang mit Alkohol (5—10 Ccm.) kochen. Diese Abänderung wird indessen selten angewendet, da man die folgende Methode vorzieht. Beim Schwefel ist noch eine Modificirung dieser Methode, die man auch zur Bestimmung der Halogene anwenden kann, angegeben.

Bestimmung durch Glühen mit Kalk. Der Aetzkalk (ungelöschter) darf keine Halogene enthalten und bereitet man denselben gewöhnlich aus reinem Marmor oder aus künstlich bereitetem kohlensaurem Calcium. Das Glühen geschieht in einer 40—50 Centim. langen, an einem Ende zugeschmolzenen Röhre von schwerschmelzbarem Glase. In die Röhre bringt man zunächst eine Schicht reinen Kalk, dann das Gemisch mit der Substanz. Feste Substanzen mischt man in einem Porzellanmörser. Den Mörser spült man nach und bringt diesen Kalk ebenfalls in die Röhre. Flüssigkeiten werden in Kugeln analysirt (s. §§ 153 u. 155). Die Röhre füllt man sodann mit Kalk voll und schliesst mit einem Asbestpfropfen. Nachdem man zum Abzug der Gase einen Kanal geklopft hat, glüht man die Röhre, indem man am vorderen Ende beginnt. Wenn die ganze Röhre glüht, unterbricht man das Erhitzen, nimmt die heisse Röhre heraus und bringt sie mit dem vorderen Ende nach unten in ein hohes Glas in dem sich Wasser befindet. Die Röhre zerspringt und ihr Inhalt wird sofort nass. Man fügt nun Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung des Kalkes hinzu, filtrirt von den Glassplittern und der ausgeschiedenen Kohle ab und bestimmt die Halogene mit salpetersaurem Silber nach § 84.

Methode von E. Kopp. In die an einem Ende zugeschmolzene Röhre bringt man ein Gemisch der organischen Substanz mit Eisenoxyd, welches letztere durch Glühen von Eisenvitriol erhalten worden ist. Das Gemisch soll 12—18 Centim. betragen. Hinter dasselbe bringt man einen Pfropfen von Eisendraht, der 20—25 Centim. lang ist. Die Röhre füllt man mit Stücken entwässerter Soda an. Zuerst erhitzt man den Eisendraht und dann nach und nach die Substanz. Die Halogene bilden Eisenverbindungen. Nach Beendigung der Verbrennung kocht man

die Röhre mit Wasser; das Filtrat säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Silber und verfährt weiter nach § 84.

Mit Natriumamalgam. Die Methode von Kekulé ist nicht allgemein zu gebrauchen, wo man sie aber anwenden kann ist sie bequem. Sie ist hauptsächlich zur Analyse der Substitutionsproducte der Verbindungen bequem und ist darauf gegründet, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam das Halogen durch Wasserstoff zersetzt wird, wobei sich das Halogen mit dem Natrium verbindet. Die Substanz wird in einen Kolben zusammen mit Natriumamalgam gebracht und mit Wasser übergossen. Wenn die Reaction, zu der einige Stunden nothwendig sind, beendet ist, neutralisirt man die Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure und fällt mit salpetersaurem Silber (bei der Bestimmung des Jods verfährt man umgekehrt, man fällt zuerst mit salpetersaurem Silber und fügt dann Salpetersäure hinzu).

Bei allen angeführten Methoden kann die definitive Bestimmung der Halogene nach der Methode von Volhard (s. § 148) geschehen. Es wird zunächst ein Ueberschuss titrirter Silberlösung zugegeben und mit titrirter Rhodanammoniumlösung zurücktitrirt.

Bestimmung des Schwefels und Phosphors.

§ 165. Die organischen Schwefelverbindungen zeigen grosse Verschiedenheiten und deshalb sind auch die Methoden der Analyse verschieden. In allen Fällen wird der Schwefel in Schwefelsäure übergeführt und als schwefelsaures Baryum bestimmt. Phosphor wird in Phosphorsäure übergeführt und als phosphorsaures Ammonium-Magnesium bestimmt. Die Bestimmung des Schwefels und Phosphors beruht auf Oxydationsreactionen. Die qualitative Aufsuchung dieser Elemente geschieht gerade so wie ihre Bestimmung und deshalb beschreiben wir dieselbe nicht für sich. Schwefel und Phosphor werden unter den gleichen Bedingungen oxydirt; die weiter unten beschriebenen Methoden werden ohne Unterschied sowohl zur Bestimmung des Schwefels als auch zu der des Phosphors (und des Arsens) angewendet.

Methode von Carius. Dieselbe ist eine der bequemsten zur Bestimmung des Schwefels. Die Zersetzung der Substanz geschieht wie im vorhergehenden Falle durch Einwirkung von Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Röhre. Die verschieden leichte Zersetzbarkeit der Schwefelverbindungen erfordert auch hier eine Abänderung des Verfahrens. Wir ordnen die Methoden nach der Leichtigkeit mit der die Oxydation vor sich geht.

1. Man oxydirt die Substanz mit Salpetersäure vom sp. G. 1,2, indem man die bei der Bestimmung des Chlors nach dieser Methode in § 164 angegeben Bedingungen einhält. In der erhaltenen Flüs-

sigkeit fällt man, nach deren Verdünnung mit Wasser, mit Chlorbaryum das schwefelsaure Baryum, welches man abfiltrirt, auswäscht und wägt.

2. Viele Substanzen, wie z. B. Schwefeläthyl, werden hierbei nicht zersetzt. In diesem Falle verfährt man zuerst genau so wie vorher, aber das Product des Erhitzens neutralisirt man mit Soda, verdampft und schmilzt in einer Silberschale über der Lampe. Die Schmelze löst man in Wasser, neutralisirt mit Salpetersäure (fügt etwas Salzsäure hinzu) filtrirt und fällt im Filtrate schwefelsaures Baryum, welches man wie in § 120 angegeben ist, reinigen muss.

3. Man verwendet Salpetersäure vom sp. Gew. = 1,4 und $K_2Cr_2O_7$, wie in § 164.

4. Man verwendet Salpetersäure vom sp. Gew. = 1,5, die man sich durch geringes Erwärmen von rauchender Salpetersäure in einem Kolben darstellt. Die Röhre nimmt man bei einem inneren Durchmesser von 1,3 Centim., 45—50 Centim. lang. Von der Salpetersäure nimmt man nicht mehr als 1,5—2 Theile der nach der Berechnung nöthigen Menge, wobei man davon ausgeht, dass jedes Molekül Salpetersäure (NHO_3) bei der Oxydation ein Atom O gibt, z. B. verlangt CH_4S zur Oxydation 7 O = 7 NHO_3. Die Erhitzung der Röhre geschieht je nach der verschiedenen Zersetzbarkeit der Substanzen bei 150°—300° während $1\frac{1}{2}$—2 Stunden. Nach Beendigung des Erhitzens fügt man, nachdem die Röhre geöffnet worden ist, wenig Wasser hinzu und verfährt wie gewöhnlich.

Oxydation mit Soda und Salpeter. 1. Für einige Schwefelverbindungen, die wenig Schwefel enthalten und nicht flüchtig sind (Eiweisskörper, aromatische Sulfosäuren u. dergl.) ist die Methode von Liebig sehr bequem. Man nimmt reines Aetzkali, fügt zu demselben $\frac{1}{8}$ reinen Salpeter und ein paar Tropfen Wasser, schmilzt das Gemisch in einem Silbertiegel und lässt es sodann erkalten. Zu dem erkalteten Gemisch fügt man eine abgewogene Menge der Substanz und schmilzt von Neuem, indem man gleichzeitig mit einem Silberstabe umrührt, bis die Masse vollständig weiss geworden ist. Nachdem man die erkaltete Masse in Wasser gelöst und mit Salzsäure gesättigt hat, fällt man schwefelsaures Baryum, und beobachtet zur Reinigung desselben das in § 120 Angegebene.

2. Zur Analyse flüchtiger Substanzen wendet man folgende Abänderung dieser Methode an (sie ist wegen der Langwierigkeit der Arbeit unbequem). Die Substanz wird in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von 40—50 Centim. Länge mit einem Gemisch von entwässerter Soda und Salpeter oder chlorsaurem Kalium geschmolzen. Das Gemisch bereitet man aus 8 Thln. Soda und 1 Thl. Salpeter oder chlorsaurem Kalium (bei grösserer Menge des

letzteren kann sehr leicht Explosion stattfinden); das Füllen der Röhre und das Mischen mit der Substanz geschieht genau so, wie in § 164 angegeben. Flüssige Substanzen bringt man in Glaskugeln. Das Erhitzen geschieht vom vorderen Ende an bis die Masse vollkommen weiss geworden ist. Die heisse Röhre taucht man direct in einen Kolben oder ein Glas mit Wasser (s. § 164). Nachdem man mit Salzsäure gesättigt und von den Glassplittern abfiltrirt hat, dampft man die Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne (um die Kieselsäure, die aus dem Glase stammt, unlöslich zu machen) zieht den Rückstand mit Wasser aus und verfährt weiter wie gewöhnlich. Das schwefelsaure Baryum muss wie in § 120 angegeben gereinigt werden.

Methode von Claësson. Diese Methode gründet sich auf die vollständige Oxydation der schwefelhaltigen Substanzen in einem aus Sauerstoff und Stickoxyd bestehenden Gasstrome, und ist in der Zeitschrift f. anal. Chemie 1883, p. 177 beschrieben.

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefel und Phosphor fällt man, nach Beendigung der Oxydation zuerst schwefelsaures Baryum und wenn man dasselbe abfiltrirt hat, schreitet man zur Ausfällung des phosphorsauren Ammonium-Magnesiums. Der Vollständigkeit halber bemerken wir, dass die Bestimmung der Schwefelsäure in § 28 und die der Phosphorsäure als phosphorsaures Ammonium-Magnesium in § 125 beschrieben worden ist.

Bestimmung der Metalle.

§ 166. Wir betrachten nur den am häufigsten vorkommenden Fall, die Bestimmung der Metalle in Salzen organischer Säuren. Die Metalle werden in denselben als ebensolche Verbindungen wie in der I. Abtheilung bestimmt; der schliesslichen Bestimmung geht jedoch oft Glühen, Zersetzen der organischen Verbindung durch hohe Temperatur, voraus.

Je nach der Menge des Metalles und der Methode der Bestimmung nimmt man zur Bestimmung desselben 0,3—0,7 Gr. des Salzes. Das Abwägen geschieht, wenn man glühen muss, in einem Platin- oder Porzellantiegel. Andernfalls wägt man, wie in § 137 angegeben, in einem Glasröhrchen ab.

Das Glühen. Nachdem man den Tiegel in das Dreieck auf dem Ring des Stativs eingesetzt und mit dem Deckel bedeckt hat, erhitzt man anfangs, zur Verkohlung der Substanz, ganz schwach. Bei den verschiedenen Salzen geht die Verkohlung bei verschiedener Temperatur vor sich. Die Operation des Verkohlens erfordert Auf-

merksamkeit, da bisweilen heftiges Aufschäumen dabei stattfindet. Wenn das Aufschäumen beendet ist, erhitzt man stärker, stellt den Tiegel schief, und nimmt, damit alle Kohle verbrennen kann, den Deckel weg. Mit dem Rückstande (Metalloxyd oder kohlensaures Salz) verfährt man wie weiter unten angegeben.

Die Zink-, Cadmium- und Bleisalze dürfen nicht direct bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle geglüht werden, da sich sonst Metall verflüchtigen kann. Das Verfahren, welches man bei denselben anwendet, ist bei den Metallen selbst angegeben. Quecksilbersalze können selbstverständlich nicht geglüht werden, ihre Analyse erfolgt auf nassem Wege.

Kalium, Natrium. Die Salze der genannten Elemente geben beim Glühen gewöhnlich kohlensaures Kalium und Natrium. Beim Glühen von Salzen einiger Säuren, die Stickstoff enthalten, wird Cyankalium gebildet. Säuren die Schwefel enthalten, geben hierbei einen Rückstand von verschiedener Zusammensetzung. Zur schliesslichen Wägung ist es am besten das kohlensaure Salz in schwefelsaures überführen. Nach dem Glühen, wenn sich der Tiegel abgekühlt hat, fügt man zu dem Inhalt einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure[1]) und bedeckt den Tiegel mit einem Deckel. Wenn die Kohlensäureentwicklung beendet ist, stellt man den Tiegel in dem Dreieck schräg, erwärmt den oberen Theil des Tiegels mit dem Brenner und regulirt die Flamme nach den entweichenden Schwefelsäuredämpfen. Wenn die Schwefelsäure entfernt ist, glüht man das zurückgebliebene schwefelsaure Salz. Das Glühen des schwefelsauren Kaliums muss in einem bedeckten Tiegel geschehen. Schwefelsaures Natrium schmilzt sehr leicht. Sehr bequem ist es, die ganze Operation in einer Muffel, wie in § 17. I angegeben, auszuführen.

Baryum wird vorzugsweise durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure, aus wässriger, salzsaurer oder salpetersaurer Lösung nach § 28 bestimmt. Die Bestimmung kann auch durch Glühen des Salzes und Behandlung des Rückstandes mit Schwefelsäure, wie bei Kalium bewerkstelligt werden. Wir bemerken, dass beim Glühen von Baryumsalzen, Platintiegel zu vermeiden sind (wegen der Bildung von Aetzbaryt). In sehr seltenen Fällen (z. B. bei der Analyse von Salzen der Halogensubstitutionsproducte der Säuren) wird das Baryum mit Ammoniak und kohlensaurem Ammonium gefällt und als kohlensaures Baryum nach § 28 gewogen.

Calcium, Magnesium. Calciumsalze werden anfangs über einem gewöhnlichen Brenner und nach der vollständigen Verbrennung der

[1]) Es ist nothwendig, sich davon zu überzeugen, dass die Schwefelsäure beim Eindampfen keinen Rückstand hinterlässt.

Kohle in einem offnen Tiegel über der Gebläselampe wie in § 28 angegeben, geglüht. Nach dem Wägen des gebildeten Aetzkalkes, glüht man, um sich von der Beständigkeit des Gewichtes zu überzeugen von Neuem. Die Bestimmung als schwefelsaures Calcium ist etwas genauer als die vorhergehende: zu diesem Behufe behandelt man den nach dem Glühen des Salzes verbliebenen Rückstand mit Salzsäure, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, verdampft zur Trockne und glüht. — Die Bestimmung des Magnesiums geschieht durch Glühen des Salzes und Wägen der Magnesia.

Aluminium, Chrom, Eisen. Beim Glühen der Salze dieser Metalle werden die Oxyde, welche gewogen werden, erhalten.

Zink. In Salzen mit flüchtigen organischen Säuren wird das Zink durch Fällen mit kohlensaurem Natrium nach § 51 und Wägen als Zinkoxyd bestimmt. In Salzen mit nichtflüchtigen Säuren geschieht die Bestimmung am besten durch Fällen als Schwefelzink nach § 51. Glühen von Zinksalzen kann Verlust herbeiführen; wenn man das Glühen anwendet, verfährt man wie beim Blei.

Blei wird bequem auf wässrigem Wege als schwefelsaures Blei gefällt, indem man die wässrige oder salpetersaure Lösung des Salzes der organischen Säure unter Beobachtung der in § 84 angegebenen Bedingungen fällt. — Bei der Bestimmung als Bleioxyd durch Glühen, erhitzt man die Substanz in einem bedeckten Porzellantiegel vorsichtig bis zur Verkohlung, öffnet den Deckel und fügt, wenn das Glimmen vorüber ist und man den Brenner weggenommen hat, einige Stückchen frischgeschmolzenes salpetersaures Ammonium hinzu und bedeckt den Tiegel wieder. Wenn die anfangs heftige Reaction vorüber ist, glüht man und wägt das Bleioxyd.

Kupfer kann nur selten durch Fällen einer Lösung des Kupfersalzes mit Aetzkali, wie in § 84 angegeben, bestimmt werden. Gewöhnlich wird es durch Glühen des Salzes in einem Porzellan- oder Platintiegel bestimmt. Die erhaltene Masse befeuchtet man mit einigen Tropfen Salpetersäure und glüht von Neuem. Um Verlust durch Verspritzen zu vermeiden, ist es bequem, den Tiegel mit dem Oxyd in einen etwas grösseren zu stellen und so zu wägen. — Zur Oxydation kann man auch Quecksilberoxyd (welches beim Glühen keinen Rückstand lassen darf) nehmen.

Quecksilber wird ausschliesslich auf nassem Wege bestimmt. Die wässrige oder salpetersaure Lösung des zu analysirenden Salzes wird mit frischbereitetem Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Das Schwefelquecksilber wird auf einem gewogenen Filter wie in § 84 angegeben, bestimmt.

Silber, Gold, Platin bleiben beim Glühen von organischen Salzen, die diese Metalle enthalten, als solche zurück und werden

direct gewogen. Bezüglich der Einzelnheiten beim Glühen von Verbindungen, welche Gold enthalten, siehe § 108, solcher welche Platin enthalten § 108 und § 17. Bei der Bestimmung des Silbers wird das Metall nach dem Wägen in verdünnter Salpetersäure gelöst, damit man sich überzeugt, dass keine Kohle zurückbleibt[1]). Es muss bemerkt werden, dass bei der Bestimmung des Silbers das Glühen möglichst vorsichtig bewerkstelligt werden muss. Viele Salze zersetzen sich mit Explosion. Wenn dieselbe gering ist, kann man die Analyse auf diesem Wege vornehmen; wenn dagegen die Explosion zu heftig ist, muss man das Silber durch Fällen aus wässriger oder salpetersaurer Lösung mit Salzsäure unter den in § 84 angegebenen Bedingungen, bestimmen.

In unserer Darlegung fanden die Methoden der Analyse der organischen Verbindungen, die nicht vollständiges Bürgerrecht in der Praxis des Laboratoriums erhalten haben, keine Aufnahme. Die Bestimmung des Sauerstoffs geschieht bis jetzt immer aus der Differenz, obschon Methoden zur directen Bestimmung desselben, z. B. von Baumhauer und A. Mitscherlich vorgeschlagen worden sind; diese Methoden sind aber umständlich und die Grösse des Fehlers derselben ist nicht geringer als die, welche man bei der Bestimmung des Sauerstoffes aus der Differenz begeht. Ebenso ist auch die Methode der Analyse von Ladenburg, die in der Oxydation der organischen Substanz mit jodsaurem Silber in einem zugeschmolzenen Rohre besteht, nicht erwähnt worden. Wir können nicht umhin, der Methode von Kopfer zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Verbindungen, wenn auch nur kurz, zu gedenken. Bei dieser Methode verbrennt man die organische Substanz in einer an beiden Enden offenen Röhre im Luftstrome, zuletzt im Sauerstoffstrom, wobei die Dämpfe der Substanz über platinirten Asbest streichen. Die Verbrennung ist vollkommen und die Methode besonders für schwer verbrennliche Verbindungen wie z. B. Eiweisskörper, aromatische Verbindungen etc. geeignet. Die Verbrennung geschieht in einem eigens dazu construirten Ofen und ist das Nähere in der Zeitschr. f. anal. Chemie 1878 p. 1 u. f. zu ersehen.

Es erübrigt uns nur noch zu bemerken, dass die Berechnung der Formel und die Controle der Analyse nach dem im § 141 Ange-

[1]) Bei der Benutzung des Gasbrenners zum Glühen habe ich bei der Bestimmung des Silbers noch nie unvollständige Verbrennung der Kohle beobachtet.

gebenen geschieht; wir beschränken uns auf die Anführung eines Beispiels. Gesetzt wir hätten bei einer Analyse folgende Werthe erhalten, die in Procenten ausgedrückt sind und wobei der Sauerstoff aus der Differenz (durch Abziehen der Summe der gefundenen Elemente von 100) gefunden worden sei. Die gefundenen procentualen Mengen sind nach den Atommengen zusammengestelt s. § 141.

Gefunden:

Kohlenstoff	5,62	$\frac{5,62}{12}$	= 0,47	= 2 C.
Wasserstoff	0,30		= 0,30	= 1 H.
Jod	60,22	$\frac{60,22}{127}$	= 0,47	= 2 J.
Silber . . .	25,57	$\frac{25,57}{108}$	= 0,23	= 1 Ag.
Sauerstoff .	8,09	$\frac{8,09}{16}$	= 0,50	= 2 O.
	100,00			

Die Verbindung enthält folglich $C_2HJ_2AgO_2$, dies ist bijodessigsaures Silber. Wenn die Formel ausgerechnet ist, kann man auch die Controle durch Berechnung machen: In der That ist nach der Formel $C_2HJ_2AgO_2$

	Berechnet:		Gefunden:
C_2	24	5,73	5,62
H	1	0,23	0,30
J_2	254	60,52	60,22
Ag	108	25,78	25,57
O_2	32	7,74	—
	419	100,00	

Es ist zu erwähnen, dass in den zahlreichen Fällen von Polymerien, die bei organischen Verbindungen vorkommen, die Analyse nur die einfachste empirische Formel ergibt, durch die aber viele Verbindungen ausgedrückt werden können. Die Bestimmung der molekularen Formel einer Verbindung ist nur in seltenen Fällen aus den Werthen der Analyse möglich, und verlangt besondere selbstständige Methoden.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

Alphabetisches Register.

	Seite
Abdampfen 23.	360
Ablesen an Büretten . . .	394
Abwägen der Subtsanz . .	358
Acidimetrie	402
Alaun, Analyse als Uebungsaufgabe	376
Alkalien	19
— Nachweisung	35
— Bestimmung u. Trennung	38
Alkalimetrie 40.	396
Aluminium	84
— Bestimmung	96
— Trennung	98
Ammonium	32
— Bestimmung	39
— Trennung	42
Analyse, qualitativer Gang derselben zur Aufsuchung der Metalle	251
— zur Aufsuchung der Säuren	326
— qualitative, Beispiele . .	334
— quantitative, Beispiele 355.	374
— volumetrische, Beispiele .	389
— Ausrechnung	367
— indirecte 7. 43.	273
Antimon	218
— Bestimmung	232
— Trennung	234
Arsen	222
— Bestimmung	232
— Trennung	235
Arsenige Säure	225
Arsensäure	226
Atomgewichte der einfachen Körper	370
Auflösung	359
Aufschliessung	314
Auswahl der Substanz . .	355
Auswaschen 49.	363
Baryum	55
— Bestimmung	61
— Trennung	63
Berechnung der Analysen .	367
Beryllium	147
Beuteln	356
Blausäure, vnlumetrische Bestimmung	412
Blei	177
— Bestimmung	186
— Trennung	191
Borsäure	307
Brom	264
— Bestimmung	269
Bromwasserstoffsäure . . .	264
— Bestimmung in organischen Körpern	467
Bronze, Analyse als Uebungsaufgabe	380
Bürette	392
Cadmium	176
— Bestimmung	185
— Trennung	191
Cäsium	44
Calcium	58
— Bestimmung	61
— Trennung	63
Cer	149
Cerit, Analyse desselben . .	150
Ceroxyde	149

Seite

Chlor 262
— Bestimmung 269
— volumetrische Bestimmung 270. 408
Chlorbaryum, Uebungsanalyse 375
Chlorcalciumrohr 420
Chlorometrie 277
Chlorsäure 276. 278
Chlorwasserstoffsäure . . . 262
— Bestimmung 269
Chrom 86
— Bestimmung 97
— Trennung 98
Chromoxydsalze 86
Chromsäure 90
Columbit, Analyse desselben 154
Cyan 291
Cyanwasserstoffsäure . . . 291
— Bestimmung 297
— volumetrische Bestimmung 412

Decantation 49
Didym 150

Eindampfen 23. 360
Eisen, Oxydverbindungen . 92
— Trennung 99
— Oxydulverbindungen . . 105
— Uebungsanalyse 376
— volumetrische Bestimmung 97. 116. 402
— Trennung des Oxyds von Oxydul 118
Erbium 148
Elementaranalyse organischer Körper 414
— von Chlor (Brom, Jod) enthaltenden organisch. Körpern 450
— von schwefelhaltigen organischen Körpern . . . 453
— von stickstofffreien festen Körpern 426
— von stickstofffreien Körpern 415
— von stickstoffhaltigen Körpern 435

Fällung 48. 361
Fahlerz, Uebungsanalyse . . 384

Seite

Filterschablonen 362
Filtration 48. 362
Flammenreactionen . . 26. 343
Fluor 278
Fluorwasserstoffsäure . . . 278
Formeln, Aufstellung empirischer 459

Gadolinith, Analyse dess. 148
Gallium 157
Gang der qualitativen Analyse zur Aufsuchung der Metalle 251
— der qualitativen Analyse zur Aufsuchung der Säuren 326
Gaslampe 23. 344
Gewichtsanalyse 5
Glühen der Niederschläge . 364
Gold 245

Indirecte Analyse, Berechnung 7
Indium 156
Iridium 250

Jod 265
— Bestimmung 270
— vol. Bestimmung . 270. 460
— Trennung 273
Jodwasserstoffsäure 266

Karnallit, Uebungsanalyse . 381
Kalium 29
— Bestimmung 38
— Trennung von Natrium . 43
Kalium-Natrium, kohlensaures, Uebungsanalyse . . 378
Kaliapparat 422
Kieselfluorwasserstoffsäure . 281
Kieselsäure 309
— Bestimmung 313
Knochenerde, Uebungsanalyse 380
Kobalt 128
— Bestimmung 131
— Trennung 132
Kohlenstoff 318
— Bestimmung in stickstofffreien Körpern 415

Seite

Kohlenstoff, Bestimmung in stickstoffhaltigen Körpern 435
Kohlensäure 319
— Bestimmung 320
Kupfer 172
— Bestimmung 184
— Trennung 191
Kupferkies, Uebungsanalyse. 384
Kupfervitriol, Uebungsanalyse 377

Lackmustinktur, Darstellung 397
Lanthan 149
Legirungen, Uebungsanalyse 379
Lithium 45
Löslichkeit von Salzen . . 328
Löthrohr 342

Magnesium 64
— Bestimmung 69
— Trennung 70
Mangan . , ... 108
— Bestimmung 114
— Trennung 118
Marmor, Uebungsanalyse . 378
Messen von Flüssigkeiten . 393
Messkolben , . 389
Messcylinder 391
Messing, Uebungsannalyse 379. 387
Molybdän 240

Natrium 30
— Bestimmung 38
— Trennung 39
Natrium-Kalium, kohlensaures Uebungsanalyse 378
Natrium, phosphorsaures, Uebungsanalyse 377
Natronkalk, als Reagens . . 445
Neusilber, Uebungsanalyse . 388
Nickel 127
— Bestimmung 131
— Trennung 132
Niobium 154

Organische Substanzen, Analyse derselben 474
Osmium 196

Seite

Palladium 194
Phosphor 300
Phosphorige Säure 302
Phosphorsäure . . . 136. 300
— Bestimmung 302
— Trennung 306
Pipette 391
Platin 246
Platinerze, Analyse . . . 197
Platinrückstände, Aufarbeitung 197
Pulvern von Mineralien . . 356

Quecksilber 167
— Bestimmung 184
— Trennung 190
Quetschhahn 392

Rhodium 195
Rubidium 44
Ruthenium 196
Rutil, Analyse desselben . . 153

Salpetersäure 294
— Bestimmung 298
Salpetrige Säure 296
— Bestimmung 300
Salzsäure, s. Chlorwasserstoffsäure
Sauerstoff 323
Säuren, Bestimmung des Gehaltes 402
Scandium 148
Schlämmen 356
Schmelzen 361
Schwefel 282
Schwefelmetalle 284
Schwefelkies, Uebungsanalyse 384
Schwefelsäure 285
— Bestimmung 289
Schwefelwasserstoff 282
— Bestimmung 288
Schweflige Säure 286
— Bestimmung 290
Selen 242
Silber 165
— Bestimmung 182
— volum. Bestimmung 187. 412
— Trennung 190
Silbermünze, Uebungsanalyse 379

Seite

Silicate, qualitative Analyse derselben 316
— quantitative Analyse derselben 381
Soda, Analyse derselben . . 400
Spectralanalyse 348
Stanniol, Uebungsanalyse . 380
Stickstoff 291
— Bestimmung in organischen Körpern 439
Strontium 57
— Bestimmung 61
— Trennung 63

Tabelle der Löslichkeit der Salze 328
Tantal 153
Tantalit, Analyse desselben 154
Tellur 243
Terbium 148
Thallium 157
Thonerde, Bestimmung . . 96
— Trennung 98
Thorium 150
Titan 152
Titaneisen, Analyse dess. . 153
Trocknen von Substanzen zur Analyse 357

Uebungsanalysen 374
Unterphosphorige Säure . . 302

Seite

Unterschweflige Säure . . 287
Uran 155

Vanadin 240

Wägen , . 357
Wasserbestimmung 324
Wasserbäder 23
Wasserstoff 323
— Bestimmung in stickstofffreien Körpern 415
— Bestimmung in stickstoffhaltigen Körpern . . . 435
Wismuth 179
— Bestimmung 186
— Trennung 191
Wolfram 241

Yttrium 148
Ytterbium 148

Zerkleinern 356
Zink 111
— Bestimmung 114
— Trennung 118
Zinn 213
— Bestimmung 231
— Trennung 235
Zirkonium 151

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Menšutkin, Nikolaj Aleksandrovič,

Analytische Chemie für den Gebrauch im Laboratorium und für das Selbststudium

Leipzig 1886

Chem. 228 iob
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11582202-8